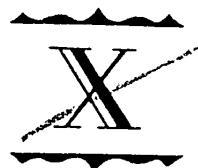


STAT

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ
БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ
ЛАБОРАТОРИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

STAT

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

ТРУДЫ
БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ
ЛАБОРАТОРИИ

X



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА - 1954

Ответственный редактор
академик А. И. Виноградов

А. Н. Виноградов

ИСКУССТВЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

(биогеохимический метод)

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение химического состава организмов и, в частности, содержания в них отдельных химических элементов представляет значительный научный и практический интерес. Во-первых, дальнейшее изучение эволюции организмов становится затруднительным без знания химической экологии. Обнаружение и борьба с биогеохимическими эпидемиями среди организмов, возникающими в пределах биогеохимических провинций, требуют знания уровня содержания в данной среде и организмах тех или иных химических элементов. Во-вторых, многочисленные морфологические и физиологические изменения, наблюдающиеся у организмов в областях с аномальным составом среды, могут быть объяснены только в результате подробного химического изучения организмов. Органические вещества — остатки организмов в виде торфа, угля, сапропеля, битумов и т. п. — передко бывают концентратами ряда химических элементов — Zn, Cu, V и др., что представляет практический интерес. Наконец, установление повышенного содержания какого-либо химического элемента в данных растениях может служить признаком при поисках руды по химическому составу растений. Существует огромный опыт, показывающий, что повышение содержания какого-либо химического элемента (в виде минерала, породы) в подстилающих почву породах повышает его содержание и в почвах и в растениях, но, как мы увидим далее, в различной степени. Для заключения о повышенном содержании того или иного химического элемента в растениях (или почвах), естественно, мы должны знать, его обычное, нормальное содержание в них. Таким образом, повышенное содержание данного химического элемента в растениях при известных условиях, о которых мы подробно еще будем говорить, безусловно служит основным признаком при поисках руды. Только с этой стороны нас и будет далее интересовать состав организмов, в частности растений. Мы не касаемся здесь общих вопросов о составе растений, тем более что неоднократно их рассматривали. Однако при поисках руды имеет большое значение не только один химический состав растений (и почв), но и возникновение в пределах определенных почвенно-климатических зон или участков своеобразных растительных сообществ и отдельных растений, толерантных к высокому содержанию в среде (почвах, породах, водах) каких-либо химических элементов, появление специфических растений — концентраторов, и, наконец, появление разнообразной морфологической изменчивости у организмов. Все эти признаки — и химический состав, и характерные

сообщества, и растения-концентраторы, и изменчивость дают исследователю богатый материал для поисков руды.

Таким образом, биогеохимический метод поисков руды (в комплексе с другими методами) базируется на широкой естественно-исторической основе.

II. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ВОПРОСА

У древних народов были известны растения, которые произрастали, по их представлениям, там, где находилась руда.

Совершенно также и в средние века нахождение ряда растений связывали с нахождением месторождений руды. Однако эти представления, как правило, не были основаны на каком-либо точном знании.

Известны лишь единичные случаи, когда поиски руды по растениям были успешными¹.

Более точные наблюдения о связи между местом произрастания определенных растений и нахождением там руды были сделаны совсем недавно, в течение прошлого века. Так, например, наблюдающаяся своеобразная растительность на серпентинитах позволила в ряде случаев правильно указать на месторождения хрома². Далее, обнаруживали приуроченность одного вида (или подвида) фиалки *Viola lutea* var. *calaminaria* к почвам с богатым содержанием галлима и т. д.

К настоящему времени накопилось значительное число наблюдений в этом направлении. Неоднократно составлялись списки видов растений, являющихся будто бы индикаторами в данной местности на ту или другую руду³. В этих списках приводились виды, указывающие на нахождение Zn, Cu, As, Au, Sn, Pb и др. (ниже мы вернемся к этим видам — индикаторам). Однако, как правило, эти наблюдения не были кем-либо повторены, иными словами, не проверялись, и все списки до сих пор не были критически рассмотрены. Более основательно и более систематически (начиная с половины прошлого века) была изучена приуроченность отдельных видов и их сообществ к породам (и почвам, на них образовавшимся) — особенно к известнякам, засоленным породам, серпентинитам и др.

Ранние и довольно многочисленные наблюдения показали, что границы распространения флоры (и фауны) передко совпадают с границами определенных пород. Причина подобного распределения растительности объясняется в большинстве случаев влиянием комплекса всех физико-химических условий, а не только химическим составом пород и почв. Но в ряде случаев выявилось влияние состава пород на растительность, особенно в пределах одинаковых почвенно-климатических условий.

Обширные исследования в этом направлении дали основание для выделения специфических флор — кальциевой, серпентинитовой, галофильной и т. д. Это, несомненно, способствовало развитию метода поисков полезных ископаемых по растениям.

Исследованиями по приуроченности растительности к определенным породам занимались многие видные ботаники и геологи — А. П. Каринский, П. К. Высоцкий, С. М. Ткаченко, Л. Тюлина и др.

¹ Например, нахождение богатых алюминием пород по остротисту (см. J. di Castro, 1460).

² Указывают на Тисона (J. Tyson), который в 1810 г. по серпентинитовой флоре в Мариланде и Пенсильвании открыл хромовую руду (Singewald). См. о нахождении хрома в Греции и др.

³ См. P. Dorn, Linstow.

ПОИСКИ МЕСТОРОДЖЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

5

Наравне с этим, в основном морфологическим направлением, еще со времен Перие шла научная работа по изучению химического состава растений в связи с составом почв и пород. В прошлом веке, например, было обнаружено накопление Cu в растениях из областей с медной минерализацией. Было показано высокое содержание Zn в галмений фиалке и других видах, часто произрастающих на галмениевых почвах. Обнаружили высокое содержание Ba в растениях с почвами с тяжелым шпатом. Be в растениях почв, богатых турмалином или Se в бобовых, на почвах, богатых Se и т. д.

С другой стороны, были найдены виды растений, которые независимо от их места произрастания всегда накапливают тот или другой химический элемент — это так называемые виды алюминиевой, гипсовой, кальциевой и других флор.

Таким образом, к концу XIX и началу XX в. был накоплен огромный материал как морфологического, так и химического характера, указывавший на связь между растением и средой и представивший практический интерес для поисков руды по растениям. Более определенная зависимость в этом направлении была показана в наше время.

Нужно отметить, что накопленный почти за 100 лет материал не был практически использован для сколько-нибудь систематических поисков руды по растениям (и почвам). Весь этот период в смысле использования растений в качестве индикаторов при поисках руды можно определить как первый подготовительный этап.

Практическое значение метода поисков руды по растениям (и почвам) или, как мы его назовем, биогеохимический метод приобрел лишь за последние 15—20 лет.

Ряд обстоятельств способствовал его развитию. Может быть, наиболее важным было установление среднего нормального содержания в многочисленных растениях большинства химических элементов, присутствие которых в растениях было известно давно. Так, у нас в лаборатории эти исследования были начаты еще в 1926 г. Систематически в этом направлении вели работу Бертран, а позже — многие другие исследователи. Это позволило установить уровни содержания редких, рассеянных и других химических элементов в растениях в пределах определенных почвенно-климатических условий.

Далее были заложены геохимические основы для нового метода поисков. Было показано, что в пределах известных геохимических районов обнаружаются биогеохимические провинции с почвами, богатыми тем или иным химическим элементом и с своеобразным составом населяющей их флоры, нередко морфологически измененной.

С биогеохимической точки зрения при поисках руды по растениям признаком служит не только изменение их химического состава, но и видовой состав растительности, ее морфологическая изменчивость и т. д. При поисках этим методом не ограничиваются оценкой содержания растений на содержание того или иного химического элемента (как это делается при так называемых металлометрических методах поисков), а используют всю совокупность изменений флоры в данной местности или провинции.

Другим важным обстоятельством, способствовавшим успеху биогеохимического метода, было значительное развитие в наше время количественного спектрального анализа золы растений (почв), который был широко использован в полевых условиях.

Еще до Отечественной войны сотрудники нашей лаборатории начали применять биогеохимический метод для обнаружения концентраций Cu,

Сr, Ni, Co, Zn, Mo, в частности на Южном Урале. В этих работах приняли участие Д. Н. Малюга, Н. В. Блюэр, А. И. Макарова, Х. Г. Виноградова и др. Кроме того, в этом направлении с успехом вели исследования С. М. Ткалич и др. Аналогичные исследования за последние годы были поставлены, с одной стороны, в США и Канаде, а с другой,— в Скандинавии — Швеции, Норвегии и Финляндии. В США особенно обращают внимание работы, систематически ведущиеся Уоррен, Харбо, Робинсон, Кенион, причем они называют этот метод так, как он был впервые назван у нас,— биогеохимическим методом.

В Скандинавии подобного рода работы вели Фохт, Нальмквист и Бриндзи, Ранккама.

Таким образом, на этом новом этапе биогеохимический метод приобрел широкое распространение с целью поисков руды Ni, Co, Zn, Cu, Pb, Sn, Ag, Cr, Mn, Fe, Au, W, Mo, U, V и др.

III. РУДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И РАСТЕНИЯ

С точки зрения поставленной задачи нам важно отметить, что влияние на организмы особенно ясно проявляется в пределах тех биогеохимических провинций, где содержание тех или иных химических элементов в почвах и породах резко повышенено. При этом многочисленные физико-химические факторы — микроклимат, реакция среды и т. п.— могут ослаблять или усиливать реакцию организмов.

В общем можно сказать, что это влияние приводит, с одной стороны, к известному подбору и распределению растительности в пределах данной провинции, к образованию характерных растительных сообществ, а с другой,— к изменению биологических качеств отдельных растительных видов как в морфологическом, так и в химическом отношении.

При этом многие растения концентрируют тот или иной химический элемент. Нужно указать на то, что наблюдаются по крайней мере два типа растений-концентратов. Первый тип — групповая концентрация, когда все растения в пределах провинции с высоким содержанием химического элемента содержат его в повышенных количествах. Это наблюдается, по крайней мере, для 30—40 химических элементов (Li, Be, B, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Mo, Pt-группа, Ag, Sn, J, Ba, Tr, W, Au, Ig, Pb, U и др.).

Второй тип концентратов — селективный видовой или чаше родовой, когда данный вид (или род) в самых разнообразных условиях произрастания содержит всегда повышенное количество определенного химического элемента по сравнению с соседними видами. Это, например, виды растений, концентрирующих Li, Al, Zn, Se, Mn и др. Мы приводили эти примеры в статье «Биогеохимические провинции».

Эти виды передко появляются на почвах, наиболее богатых данным химическим элементом, и поэтому в известном смысле являются наиболее идеальными организмами.

В списках растений-индикаторов мы находим оба типа этих растений (табл. 1).

Таким образом, в пределах данной биогеохимической провинции для растительности может быть отмечен ряд признаков, представляющих в совокупности большое значение при поисках руды по растениям. С морфологической стороны это изменения флористического состава, появление характерных сообществ — разных для разных мест; появление своеобразной морфологической изменчивости у отдельных видов и, наконец,

ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

7

Таблица 1
Растения-индикаторы

Хими-ческий элемент	Растение	Где изб. поисковое растение	Автор	Примечание
Cr	<i>Asplenium adulterinum</i> Milde <i>Asplenium Serpentine</i> Taush <i>Alyssum montanum</i> L., var. <i>preissmanni</i> , Новек <i>Alyssum argenteum</i> <i>Alyssum bertolonii</i> <i>Dianthus tenue folius</i> Schur <i>Armeria elongata</i> Hoffm. <i>Silene bosniaca</i> Hard.-Marr. <i>Forsythia europaea</i> <i>Potentilla cinerea</i> , <i>P. visitanii</i> и мн. др.	Во многих районах Южной и Центральной Европы -- в Италии, на Балканах, в Тироле, Германии, а также в Норвегии, Швеции и в других странах на серпентинитах, дунитах	Леммер-майр, Адамович, Маркираф, Неволе, Фохт и др.	Содержание Cr в этих растениях не изучено
Ni	<i>Linosyris villosa</i> L. <i>Linosyris tatarica</i> L. <i>Anemone patens</i> L. <i>Pulsatilla patens</i> L. Mill. <i>Alyssum bertolonii</i>	На месторождениях спилакатного Ni (нерудотитовые массивы) на Южном и Среднем Урале В Италии на оффолите	Малюга, Сторожева Мингуци и Вернико	Содержат наибольшее количество Ni (по сравнению с другими растениями этих районов) и подвергаются изменениям (морфозы)
Cu	<i>Alticea verna</i> L. <i>Armeria halleri</i> Wall. <i>Armeria Campestris</i> Wall <i>Silene otites</i> L. <i>Melicheteria nitida</i> <i>Scopolophila bigata</i> <i>Melampyrum</i> <i>Viscaria alpina</i> L. <i>Melandrium dioicum</i> L. <i>Polyarpaea spirostylis</i> F.	На Мансфельдских медистых сланцах Германии, в Германии и Чехословакии на медных месторождениях		Содержат Cu в больших количествах
	<i>Amorpha conescens</i> Vahl <i>Bouteloua rothrockii</i> <i>Eschscholtzia mexicana</i> <i>Quercus turbinella</i>	На сульфидных месторождениях Северной Норвегии, Северной Австралии, в Квинсленде На сульфидных рудах США (Миссури) На медных почвах Аризоны (США)	Фохт и др Мюллер, Гербертон, Бэйли Мюллер	Известны дав по как <i>Kispalten</i> , содержат наибольшие количества Cu (а не Zn, Pb и др) См Pb
			Леверинг	Содержание Cu увеличено, но незначительно

А. Н. ВИНОГРАДОВ

Таблица 1 (продолжение)

Хими-ческий элемент	Растение	Где наблюдается растение	Автор	Примечание
Zn	<i>Viola lutea</i> var. <i>calaminaria</i> <i>Viola Sagittata</i> <i>Thlaspi calaminare</i> Lep. et Courte. <i>Thlaspi sericeaefolium</i> Koch. <i>Asine verna</i> L. var. <i>Ca-</i> <i>laminaria</i> <i>Armeria halleri</i> Wallr. <i>Armeria bottendorffensis</i> Schulz. <i>Stlene inflata</i> Sm. <i>Festuca ovina</i> var. <i>ca-</i> <i>laminaria</i> <i>Cistus monspeliacus</i> L. <i>Mimuartia verna</i> var. <i>Ca-</i> <i>laminaria</i>	На галмейных почвах Южной и Средней Европы — в Италии, Франции, Голландии, Бельгии, Австрии, Сардинии, на Балканах, а также в США	Шиммер, Рисс, Блейн, Хайек, Виртген, Бауман, Жавилье	Содержат наибольшие количества Zn
	<i>Ruta graveolus</i> L. <i>Ruta latifolia</i> Mart. <i>Matricaria americanica</i> L. <i>Senecio brasiliensis</i> Less.	На месторождениях Zn в Оуро Прето (Бра- зилия)		Содержание Zn неизвестно
Se	<i>Astragalus peetinatus</i> » <i>Pattersoni</i> » <i>P. arctus</i> <i>Apularippus Fromontii</i> <i>Stanleya pinnata</i> и мно- гие другие астрага- лы, а также ряд видов из <i>Cruciferae</i> , <i>Compositae</i>	На почвах с большим содержанием Se в США (штаты — Аль- берта, Номин, Колорадо и другие Центральной и За- падной областей) В Канаде (штаты Аль- берта, Саскачеван, Манитоба); в Гавайи— Порт-Рико; в Юж- ной Америке — Бол- ивия	Робинсон, Байерс, Бине, Томальден и мн. др.	Содержат наибольшие количества Se по сравнению с другими растениями этих районов
Ag	<i>Eriogonum ovalifolia</i> <i>Lonicera confusa</i> Ds	В США, на месторож- дениях Ag (штат Монтана); в Кви- сленде на Аи -- Ag приниках	Бейли	Содержание Ag неизвестно
Au	<i>Lonicera confusa</i> Ds <i>Equisetum arvense</i> » <i>palustre</i>	В Квисленде на квар- цево-золотых жилах, в Европе и США	Бейли Немек, Линдберг, Уоррен	Повышенное содержание Au

ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

9

Таблица 1 (окончание)

Химический элемент	Растение	Где наблюдается растение	Автор	Примечание
Sn	<i>Trientalis europaea</i> L. <i>Gnaphalium sphaerocephala</i> Mass. <i>Gnaphalium qualea</i> Ast. <i>Sempervivum soboliferum</i> Sini.	На почвах и отвалах с оловом — в Германии; в Саксонии; на почвах с Sn в Бразилии	Круин, Бэк	,
Pb	<i>Amorpha canescens</i> Nott.	На почвах с Pb в США (штаты Мичиган, Висконсин)	Штутцен	9

появление селективных растений-концентраторов — идеальных видов. С химической стороны обнаруживается высокое содержание в растениях данного химического элемента и нарушение отношения для обнаруженных в растениях отдельных пар близких химических элементов, как, например, для Zn : Cu или Co : Ni и т. д.

Естественно, что обогащение растений теми или другими химическими элементами зависит от их содержания в почвах, а в последних, в свою очередь, — от содержания в подстилающих почву породах.

В работе «Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах» нами были рассмотрены вопросы о причинах концентраций химических элементов в почвах (а следовательно, и в растениях), особенно в гумусовом горизонте, и в зависимости от почвообразовательного процесса — о способах их миграции, подвижности, значении при этом разных физико-химических факторов среды, значении характера породы и т. д., а поэтому здесь мы не будем на них останавливаться. Представление о накоплении отдельных химических элементов в почвах дает табл. 2.

Таблица 2
Накопление некоторых химических элементов в почвах

Химический элемент	Нормальное содержание в почвах	В почвах над рудными месторождениями	Обогащение порядка
V	$1 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$	100
Cr	$2 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1} — 1,0$	100—200
Mn	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0—10,0$	100
Co	$8 \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-3} — 5 \cdot 10^{-2}$	50—100
Ni	$4 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2} — 1,0$	100—200
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2} — 1,0$	500
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2} — 1,0$	200
Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3} — n \cdot 10^{-2}$	100
Ag	$(1 \cdot 10^{-5})$		
Sn	$(n \cdot 10^{-3})$		
W	$(1 \cdot 10^{-4})$		
Pt	$(5 \cdot 10^{-7})$		
Au	$(5 \cdot 10^{-7})$		
Hg	$n \cdot 10^{-6}$		
Pb	$n \cdot 10^{-3}$		

Биогеохимический метод имеет различную ценность для поисков различных химических элементов. Для ряда химических элементов он не имеет существенного значения, например, для Mg, Si, Ca и других, поскольку все эти элементы находятся в больших количествах во всех растениях. Другое же следствие их трудной подвижности в биосфере, например, Zr, Ti, Th и т. д., мало концентрируются в растениях.

Для многих элементов еще нет достаточных наблюдений, например, Ga, Ge, Ti, In и т. д. Наибольший интерес представляют поиски по растениям так называемых рудных химических элементов, а именно: Cr, Mn (Fe), Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, W, Li, Pb, U и, повидимому, Hg и Pt. Для них имеются данные, полученные в результате работ как сотрудников нашей лаборатории, так и других авторов. К этим данным мы сейчас и обратимся.

Из элементов семейства железа наиболее обширный опыт поисков при помощи растений в настоящее время имеется для Ni и Co как его постоянного спутника. В нашей лаборатории эти работы были начаты с изучения распределения Ni и других металлов по профилю почв, подпочв и пород с 0 горизонта до 2 м и больше над никелевыми месторождениями Среднего и Южного Урала (Малюга, 1939, 1946). Более целеустремленно эти работы были поставлены после Отечественной войны на Южном Урале в районе (Кемиеранского) перidotитового массива на ряде месторождений никеля в 1946—1950 гг. Все это области разыгрывания мощной коры выветривания, состоящей из рыхлых продуктов превращения габбро — охр — каолина, мышелоченных, а частично понтронитизированных серпентинитов и отложений мелового и третичного возраста, в виде нестабильных глин, мергелий. Главными минералами никеля здесь являются понтронит, серпентин, гарниерит. Из этих пород образуются почвы — разности карапановых почв с солонцами. Почвы покрыты стенинкой ковыльной — тинчаковой растительностью. Д. Н. Малюга (1950) показал хорошую корреляцию между содержанием Ni и Co (и Cu) в этих месторождениях и их содержанием в почвах и растениях над ними. При этом среднее содержание Ni, Co (Cu) в этих почвах над Ni-месторождениями по сравнению с нормальным содержанием этих элементов в обычных почвах увеличилось (табл. 3).

Таблица 3
Среднее содержание Ni, Co и Cu в почвах над месторождениями Ni

	Ni	Co	Cu
Почвы нормальные	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Почвы Ni-месторождений	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Обогащение (во сколько раз)	63	21	5
Растения обычные (зола)	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Растения над Ni-месторождениями (зола) . . .	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Обогащение (во сколько раз)	30	8	7

Таким образом, содержание Ni в почвах увеличивалось почти в 100 раз против нормального, а в растениях — в 30 раз. Содержание кобальта в почвах и растениях на никелевых месторождениях (равно, как и Cu) отстает. Максимум содержания Ni отмечается в гумусовом слое почв (0—20 см).

ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

11

Содержание Ni в растениях (и почвах) не только повысилось, но и отношение Ni : Co вместо обычных 3 : 4 стало равным или близким к отношению Ni : Co для основных пород -- 12 : 20, что, в свою очередь, является поисковым признаком. Вся степная растительность на почвах над месторождениями содержит повышенное количество Ni (Co, Cu) -- *Stipa Johannis* Czel., *Festuca ovina*, *Avena desertorum* и др. Некоторые растения оказались очень характерными для почв над месторождениями Ni как по высокому содержанию в них Ni, так и по специфическим изменениям, а именно, появлению морф (у *Anemone patens* L., *Pulsatilla patens* (L.) Mill., *Linosyris villosa*, *Linosyris tatarica*). Их морфологические изменения подробно изучены ботаником нашей экспедиции М. М. Сторожевой, причем оказалось, что морфы *L. villosa* составляют 1—10% флористического состава степи и 60% *L. villosa* над месторождениями (табл. 4).

Таблица 4

Содержание Ni, Co и Cu в нормальных растениях и их морфах, с месторождений Ni
(% золы)

Название вида	Ni	Co	Cu
<i>Anemone patens</i> (нормальная)	7·8·10 ⁻³	2·6·10 ⁻³	1·3·10 ⁻³
» » (морфа с Ni-месторождения)	3·1·10 ⁻²	1·2·10 ⁻³	1·10 ⁻²
<i>Linosyris villosa</i> (нормальная)	1·10 ⁻³	—	—
» » (морфа, с Ni-месторождения)	2·2·10 ⁻²	2·6·10 ⁻³	1·0·10 ⁻²
<i>Pulsatilla patens</i> (нормальная)	6·10 ⁻⁴	—	—
» » (морфа, белая, с Ni-месторождения)	3·7·10 ⁻²	—	—
<i>Pulsatilla patens</i> (морфа, уродливая, с Ni-месторождения)	2·5·10 ⁻²	—	—

Следует напомнить о существовании так называемой серпентинитовой флоры, где были описаны *Alyssum*, *Thymus*, *Dianthus* и многие другие, также подвергавшиеся морфологическим изменениям. Однако никто до сих пор не изучил их в смысле содержания никеля (и хрома).

Злаки меньше изменяются и соответственно меньше концентрируют Ni (*Stipa*, *Avena*, *Festuca*). Многие виды (*Salvia dumetorum* и др.) заканчивают цветение над рудным полем на месяц раньше.

В 1941 г. Раикама определил содержание Ni в растениях из Каулатунтури, Колосиоки и Макола, района Петсамо, области распространения ультраосновных пород, серпентинитов и никелевых месторождений. Измененные ультраосновные породы покрыты здесь моренными осадками разной мощности. Наиболее тонкий покров моренных осадков был на Каулатунтури. Содержание никеля в ряде растений — *Betula tortuosa*, *B. nana*, *Salix* и др. — из Каулатунтури в золе от 0,02 до 0,5%, в среднем 0,15% Ni, тогда как в тех же растениях из Колосиоки (2,5 км от Каулатунтури), где моренный осадок составляеттолиць мощностью в несколько метров, содержание Ni в золе составляет меньше 1—6·10⁻³%. Из Макола в Пивала (центральная часть Финляндии) Раикама собрал листья двух видов *Betula* (*B. pubesc.*, *B. verrucosa* и др.). Во всех образцах содержание Ni было повышенным, что указывает на присутствие руды Ni. Мощность морены здесь была более 3—4 м. Раикама использовал этот прием для поисков никелевых руд. С той же целью поисковых руд, попутно, в области с Ni-минерализацией Харбо в 1950 г. определил Ni и Co в растениях (Грай

Стэйт — область на границе штатов Канзас, Миссури и Оклахома). Были найдены пласти известняков, несущих руду цинка и отчасти свинца в виде сфалерита и галенита. Над зоной минерализации продукты выветривания — красноцветные почвы. Одни почвы несут леса — из дуба и ореха и др., другой тип растительного покрова — цветущая прерия. Автор избрал в качестве индикаторов растений, в частности, *Quercus marilandica*.

Содержание Ni было повышено, но незначительно, а именно, Ni около 4·10⁻³% в золе и Со — 8·10⁻⁴% (среднее для 337 образцов). Все это указывало на отсутствие промышленного месторождения никеля.

Уоррен и Делаво при биогеохимических поисках на цинк, свинец и никель обнаруживали никель во всех растениях из Британской Колумбии, из областей, покрытых мощными осадками (ледникового дрейфа) и поросшими лесом.

Наконец, Рейхен (Reichen, 1951), повидимому, пыталась произвести соответствующие поиски на Ni также по содержанию его в растениях.

В связи с вопросом поисков руды Ni по растениям представляет очень большой интерес наблюдение Мингути и Вернико высокого содержания Ni в золе *Alyssum bertolonii* — одного из видов *Alyssum*, которые, как мы только что указали, подвергаются морфологическим изменениям на серпентинитах и близких им породах. В золе листьев этого вида было до 10% NiO, то же в семенах и т. д. Почвы, на которых росло это растение, образовались на офиолите в Тоскане. Офиолит содержал 0,42% NiO, причем в других растениях этих же пород и почв не было такого высокого содержания Ni, как в *Alyssum*. Интересно, что спиртовая вытяжка хлорофилла из этого растения в ее зольной части содержала 11,7% NiO. Авторы считают это растение специфическим концентратором Ni, имеющего для него физиологическое значение¹.

Еще несколько слов о кобальте.

В областях с проявлением кобальтовой минерализации, как мы убедились за последние годы, растения являются хорошими индикаторами при поисках.

Известен ряд указаний на существование особой флоры, точнее, растительных сообществ в определенных климатических зонах, характерных для почв в областях медных (сульфидных вместе с Fe, Zn, Pb и др.) месторождений. Однако не было приведено достаточных доказательств и долго не было указаний на открытие Cu-месторождений по этим признакам. Поэтому интересно отметить недавнюю попытку Фохта найти виды растений, приуроченные к сульфидным месторождениям. Фохт в течение ряда лет вел ботанические и химические исследования над растениями и почвами в Норвегии в одной из северных провинций — в области Рэрое, где габбро, сениты, серпентиниты, дуниты покрыты ледниковой осадочной толщиной. В ряде мест этой области встречаются сульфидные жилы с халькопиритом, ширротином, сфалеритом и другими сульфидными минералами. Автор по нахождению иона SO₄²⁻ в почвах, в природных водах, которые образовались в результате окисления сульфидной серы, сумел оконтуривать участки с сульфидами Cu, Zn, Pb и др. К породам этой местности

¹ У нас возникает вопрос, не замещает ли Ni при известных условиях при жизни растений Mg в хлорофилле: ионный радиус Mg 0,78 и Ni 0,78 Å. Известно также, что в битумах накапливается особенно Ni (а также Fe и V), благодаря образованию соединений с исконными порфиринами. И далее, не является ли возможная причина частичного образования — Ni-хлорофилла, в свою очередь, причиной появления своеобразных морф у местных растений, поскольку Ni-хлорофилл не фотоактивен.

ИСКУССТВЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

13

и к сульфидам были приурочен ряд растений и среди них особенно *Viscaria alpina* (L.) и *Melandrium divium* (L.) Schinz et Thell, которые еще в ранние считались местными геологами «kisplanten». В почвах из-под растений этих видов и в них самих содержатся высокие количества Cu. Высокое содержание Cu находилось и в других растениях с этих почв.

Таблица 5

Содержание Cu и Zn в растениях
(в % на сухое вещество)

	Cu	Zn
<i>Niberget grube</i>		
(почвы над сульфидными месторождениями)		
<i>Betula nana</i> : листья	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
корни	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
<i>Salix glauca</i> : листья	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$
корни	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$
<i>Melandrium divium</i>	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

Koiedalen

(нормальные почвы)

	Cu	Zn
<i>Betula nana</i> : листья	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$
корни	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
<i>Salix glauca</i> : листья	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
корни	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Эти наблюдения Фохта, в частности, могли бы быть проверены у нас на Кольском полуострове в областях развития основных и ультраосновных пород¹.

Другим примером являются наблюдения Лёверинг с сотрудниками в штате Аризона, около Сан-Мануэль, где на выветренных кварц-монцонитах-аллювию встречаются растительные сообщества, состоящие из местных видов *Bouteloua rothrockii*, *Eschscholtzia mexicana*, *Quercus turbinella*. Это сообщество здесь указывало нахождение окисленной медной руды. Почвы и другие растения здесь же содержали много Cu.

Таблица 6

Содержание Cu и Zn в растениях-индикаторах из Сан-Мануэля
(в % на сухое вещество)

Растение	Cu	Zn
<i>Bouteloua rothrockii</i>	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
<i>Eschscholtzia mexicana</i>	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
<i>Quercus turbinella</i>	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

¹ См., например, наблюдения Е. И. Штейнберга об изменениях *Phyllodoce coerula* L., собранных в Скандинавии и на Кольском полуострове.

По табл. 6 можно судить, что обогащение Си этих растений небольшое в 10 раз. Еще больше было известно указаний на существование специфических «мединых» растений, по которым можно будто бы искать Си-руду, например, по Мюллеру, *Polycares spirostyles* Г. в Северной Австралии и Квинсленде или *Amorpha canescens* в. Mueller (около залежей галенита и других сульфидов) в Миссури. Однако эти наблюдения другими авторами не проверялись. Более определенно можно утверждать, что растения, живущие на почвах над Си-месторождениями, подвергаются физиологической изменчивости. По нашим опытам, виды *Trifolium pratense*, *Phleum pratense* и др. с медных месторождений Урала были значительно более тolerантны к большим количествам Си, чем те же виды из Московской области¹. То же наблюдал Прат для Меламургии с Си-месторождений Чехословакии (см. аналогичный случай для Гб).

Однако морфологические изменения у видов, произрастающих на почвах в районах Си-месторождений, никогда достаточно подробно не описывались.

Поэтому единственным практическим биогеохимическим приемом в настоящее время для поисков Си-месторождений оказывается неопределение Си в растениях и почвах. Корреляция в этом направлении была приведена рядом исследователей. У нас в лаборатории Д. Н. Магнуга с сотрудниками проводят подобные исследования в районе Сибая на месторождениях меди Бакр-Узек, Южный Юлук (Южный Урал). Здесь степная полоса сменяется лесом. Растения и почвы содержали Си в 50--70 раз больше нормы.

У Фохта обогащение растений Си такое же.

Хоррен и сотрудники начали свои биогеохимические исследования в 1947 г. с ряда Си- и Zn-месторождений Канады. Они изучили распределение Си и других химических элементов в разных частях древесных пород, особенно хвойных, с целью выяснить, какие части их наиболее обогащаются и могут служить лучшим материалом при поисках. Они распространяли свои работы на Британскую Колумбию и затем на тихоокеанское побережье.

Области, в которых они работают, подвергались обработке льдами. На магматических породах лежит чехол осадочных пород ледникового генезиса. *Pseudotsuga taxifolia*, *Tsuge heterophylla*, *Abies*, *Salix*, *Alnus* и др. здесь вместо обычного содержания около 4—5. 10⁻⁴% на воздушно-сухое вещество содержали 2,0—3,0 10⁻³% Си и больше, а содержание Zn не изменялось (около 4. 10⁻³%). Таким образом, не только по высокому содержанию Си, но и по отношению Си/Zn можно было обнаруживать минерализацию Си. Из обширных определений следует, что молодые ветви, листвия и иногда корни (глубокие) служат лучшим материалом для корреляции при поисках.

Там же, в Британской Колумбии, все работы и Уайт. Он выбрал четыре сульфидных месторождения, очень разнообразных по характеру вмещающих пород. Анализу были подвергнуты хвойные породы — пихта, ель. Си находилась в нормальных количествах, тогда как количество Zn было значительно выше. По отношению Си/Zn можно было показать корреляцию. Кларк в штате Аризона в области распространения сланцев (результаты метаморфизации древних магматических и осадочных пород) произвел определение Си в почвах и в местных *Quercus turbinella*, *Quercus*

¹ Растения были выращены из семян, собранных как на Урале, так и в Московской обл.

ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

15

стогу и в листьях *Prosopis juliflora*. Минерализация (хальконирит, хризоколла, тенорит) находилась на глубине от 9 до 60 м. И почвы, и листья деревьев над месторождением показали высокое содержание Cu — от 6·10⁻³% до 1,4% (в почвах в краях месторождения). Таким путем было оконтурено месторождение Cu.

Лёверинг, о котором упомянуто выше, показал, что не только воды, породы, почвы повышают содержание Cu, но и в растениях этих мест содержание Cu повышено до 9·10⁻³% на воздушно-сухое вещество, тогда как содержание Zn было нормальным (около 3·10⁻³%).

Ноинутно с поисками на другие металлы — Zn, Pb — Харбо (округ Тран Стэйт, Юго-Восточный Канзас) определяют Cu как в древесных породах, так и в травянистых растениях (см. Zn).

По почвам коррелировали Купер и его сотрудники в Джонсон (Аризона) в позже метаморфизации известняков с сульфидной минерализацией Cu, Zn и др., а также Соколов для округа Уайтаро (Австралия).

Наиболее широко был применен биогеохимический метод поисков для отыскания галмей, а также Zn-сульфидных руд, нередко одновременно, как мы видели, Cu или Pb и некоторых других металлов, обычных для сульфидов (например, Ag).

В значительной степени это вызывалось тем обстоятельством, что было известно существование так называемой галмейной флоры, впервые установленной еще 80 лет назад.

Ряд очень обычных для Европы видов сорняков постоянно встречается на отвалах цинковых рудников, на Zn-месторождениях галмей, причем многие из них претерпевают характерные изменения — появление морф и потому их называют var. *calaminaria* или просто *calaminaria*. К ним относятся прежде всего *Viola lutea*, var. *calaminaria* или *Viola calaminaria*, *Thlaspi calaminare*, *Alsine rerna*, *Armeria halleri*, *Armeria bottendorfensis*, *Stlene inflata*, *Arabis halleri*, *Festuca ovina* и др. Эти виды на Zn-содержащих почвах концентрируют больше других растений, накапливая до 20% Zn на золу (табл. 7).

Содержание Zn в обычной флоре всего около 0,01% на золу, т. е. в сотни и тысячи раз меньше. Напомним, что аналогичные примеры в смысле высокой концентрации мы имеем для так называемой сесновой флоры — ряда астрагалов.

Однако в работах последних лет по поискам Zn-месторождений биогеохимическим методом практически ни у одного автора не встречается ни одного вида «галмейной» флоры. У Робинсона и сотрудников имеются указания на то, что среди растительности на отвалах цинковых руд около Фриденсвилла (Пенсильвания) произрастала *Viola Sagittata*, которая была здесь первым населяющим. Содержание в ней Zn было высокое. Авторы указывали значительную концентрацию Zn листьями *Populus grandidentata* и *Ambrosia artemissifolia* и паноротника *Eq. arvense*. Они не концентрируют Zn на нормальных почвах, а на отвалах содержат его в 10—15 раз больше¹.

Среднее содержание Zn в растительности около Фриденсвилла (в % на сухой вес): растения в районе месторождения Zn (40 случаев) — 0,20, растения вне района месторождения Zn (11 случаев) — 0,020.

В Тран Стэйте в районе минерализации Zn, Cu, Pb и др., представленной галмейем, сфалеритом, никритом (вмещающие породы — известняки), где почвы над месторождением покрыты лесом или представляют собой

¹ Портулак содержал до целых процентов Zn.

Таблица 7
Содержание Zn в галмейной растительности

Растение	Части растения	Zn, % в зоне	Автор
<i>Viola calaminaria</i>	Корни	1,14	
" "	"	1,52	
" "	Воздушные части . . .	0,78	
" "	То же	13,42	
<i>Viola tricolor</i>	" "	1,18	
<i>Thlaspi calaminare</i>	Корни	1,66	
" "	Воздушные части . . .	3,26	
<i>Thlaspi arvense</i>	Все растение	21,30	
" "	Корни	7,60	
<i>Armeria halleri</i>	Воздушные части . . .	3,05	
" "	Корни	3,58	
<i>Armeria elongata</i>	Все растение	6,27	
" "	Корни	1,89	
<i>Silene inflata</i>	Воздушные части . . .	0,42	
<i>Arabis halleri</i>	Все растение	2,66	
<i>Alsine verna</i>	То же	0,94	
<i>Plantago lanceolata</i>	" "	2,42	
	" "	0,94	

цветущие прерии, Харбо обратил особое внимание на высокое содержание Zn в листьях и ветвях *Quercus marilandica* (табл. 8).

Таблица 8
Содержание различных металлов в *Quercus marilandica* (ветви, в % к зоне)
из нескольких мест

Рудный элемент	Рудная зона (область Вентворс), 56 образцов	Около рудной зоны (точка же "блести"), 101 образец	Вне рудного поля (области Пиро и Сенека), 23 образца
Zn	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
Cu	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Pb	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Sn	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Ni	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Co	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
Ag	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

При этом содержание Zn в растениях особенно варьировало. В зоне минерализации и вне ее содержание Zn в деревьях и травянистой растительности изменялось следующим образом (табл. 9). Из таблицы видно, что содержание Zn в *Quercus marilandica* и других растениях по сравнению с другими химическими элементами очень колеблется, но коррелируется с месторождением Zn, однако его содержание никогда не повышается больше чем в 1,5 раза против нормального. Отметим, что

Ди
Тргл
даги
пр

ра

Бр
ЧЭ
Те
Ко
БлОК
впр
(таус
в 1вы
ОН

по

2

ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

17

Таблица 9
Содержание Zn в деревьях и травах

(в % к золе)

Растительность	Зона минерализации		Вне зоны минерализации	
	листья	ветви	листья	ветви
Древесная	0,12	0,10	0,086	0,08
Травянистая		0,45		0,11

глубина залегания руды — до 90 м. Аналогичную картину представляют данные Уоррена и его сотрудников для Тихоокеанского побережья и других мест Канады. Исключение представляют те районы, где обнаружились промышленные месторождения Zn и Cu.

Приведем данные среднего содержания в золе растений Zn и Cu в пяти районах либо с Zn-проявлением, либо с Cu, либо без них (+ и —) (табл. 10).

Таблица 10
Среднее содержание Cu и Zn в золе растений

(в % к золе)

	Cu		Zn	
	+	-	—	—
Британия	4,301	0,0056	—	0,074
Чэймен Кэми	—	0,025	0,457	0,156
Тексаса Айленд	0,470	0,035	—	0,087
Кониер Монтани	—	0,029	—	0,170
Блэрдейл	—	0,030	0,213	0,077

См. также Уайт (White, 1950). Раньше на месторождении Ниткямяки около Сортавала (сульфидов) в растениях нашел следы Ni и свыше 1% Zn в золе растений.

Фохт, как мы уже говорили, для Рэрос (особенно в районе Лиссиум) произвел определение вместе с Cu и другими также и определение Zn (табл. 5): увеличение Cu во много раз, Zn — лишь в 1,5—2 раза, хотя в ряде образцов почв содержание Zn достигало 0,7% (растения в гумусовом слое, как это и надо было ожидать).

Фультон в Остинвилле (штат Вирджиния) в сложных тектонических условиях района с покровными породами из известняков и доломитов, в почвах (производных этих пород) нашел корреляцию с местами залежей цинковой руды (находящейся не глубже 15 м).

Купер на Джонсоновских Cu-Zn-месторождениях тоже нашел, что почвы содержат больше Zn (и Cu), чем доломиты и известняки, из которых они частично произошли. Нашли работы в этом же направлении подтвердили непосредственную возможность обнаружить месторождения по содержанию Zn как в растениях, так и в почвах.

2 Труды Биогеохимической лаборатории, т. X



Рb, как мы уже говорили, определяется передко одновременно с Zn и Cd при поисках сульфидных руд.

Невизвестны растения, концентрирующие Рb¹, равно, как нет данных о существовании какого-либо особого сообщества растений, например на рудах с галенитом. Впрочем, указывалось, что в Висконсине на свинцовом блеске особенно часто встречается *Amorphpha canescens*. Содержание Рb в *Amorphpha canescens* неизвестно. С другой стороны, Бредшоу наблюдал около Эбристуис (Англия), что на жилах со свинцом рос только *Agrostis tenuis*. Тот же вид хорошо рос и в обычном поле. Однако вид со свинцовых жил плохо рос на нормальных почвах, а *Agrostis tenuis* с поля совсем не рос на почвах с жилой и погиб в течение трех месяцев, т. е. создалась толерантность у вида к Рb-жилы к Рb.

Систематические определения Рb в растениях и почвах из областей с сульфидами, в частности Рb, проводили Фохт, который в том же районе Рарос отметил небольшое повышение Рb в растениях, а также, повидимому, Брандин и Нальмквиц в Швеции, поэтию Харбо, Уайт, Кинни и др. и только в почвах — Йеверинг, Кунер. Имеющиеся данные не очень обширны, но в общем безусловно показывают, что, как правило, в районах с сульфидом Рb содержание Рb в растениях повышено в 2—5 раз.

Как давно известно, растительность, очень бедная на серпентинитах, дунитах, отличается своеобразием состава и изменчивостью. Описана специальная серпентинитовая флора (для разных мест — разная), списки которой легко найти, образующая вариететы, например видами *Asplenium*, *Alissum*, *Sempervivum*, *Thymus Dianthus* и другими для разных стран.

На своеобразие растительного покрова серпентинитов и дунитов обращали внимание очень многие исследователи как геологи, так и ботаники. Н. Высоцкий считал, что на Северном Урале можно заранее предугадать, какой встретишь лес. К выходам оливиновых пород (дунитов) приурочены сосновые боры. Л. Тюстинина отмечает для Южного Урала (Пльменский заповедник) приуроченность к серпентинитам степи, наиболее ксерофитной растительности, отличной от соседних сообществ древесной растительности, на гранитах, миаскитах и др. Аналогичные наблюдения широко известны для разных стран. Несомненно, что отличие растительного покрова на серпентинитах и дунитах от соседних служит для многих испытателей природы руководящим признаком при поисках Cr (и Ni). Так, например, Зингевальд указывает, что Тисон в 1810 г. по своеобразию местной растительности на серпентинитах открыл Cr-месторождения в Мариланде и Пенсильвании. Хедетром и другие в обзоре поисковых методов указывали, что по содержанию Cr в стеблях какого-то обычного кустарника в Средиземноморской области было открыто в Греции хромовое месторождение. При этом наибольшее количество Cr было в стеблях кустарника, а наименьшее — в листьях.

Более систематические работы проделаны были у нас в лаборатории Д. И. Малюгой над хромистым месторождением Южного Урала. Под слоем дресвы мезозойских глин и суглинка, покрытых ковыльно-типчаковой растительностью, находятся серпентиниты, содержащие хромит. Анализы почв и растений на Cr, сделанные Ю. Беляевым и Л. Павленко, показали характерную корреляцию с рудой. Содержание Cr в растениях позволяет точно оконтурить месторождение.

¹ Еще Эммерлингс (Emmerlings) и Колльвиц (Kolkwitz) показали содержание Рb до 3—6% в золе разных растений с почв района месторождений.

ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

19

Поиски Mo, W и Sn за последние годы производились часто только металлометрическим способом — путем анализа пород по определенному маршруту спектральным методом. Этот метод в известной мере несомненно оправдал себя. У нас его широко используют для поисков этих элементов в Сибири, например Mo (Тихомиров и Миллер и др.).

Пальмквист и Брайдни в Корнуэлле, Девоншире и Уэльсе поставили поиски Sn и W путем определения их в почвах и растениях, например, по содержанию в *Collomia vulgaris*, поскольку встречатники составляли основной фон растительности, где велись поиски. Так были открыты жилья с оловом и вольфрамом. Известно, что эти авторы отметили, что Sn и W больше в растениях с гранитов, чем с других пород. Х. Г. Виноградова по содержанию Mo в *Artemisia terralbae*, построив кривую, нашла максимум, который отвечал положению жилья мозибденита в Казахской ССР. Попутные определения Sn в *Quercus marilandica* произвел Харбо¹.

Заметим, что есть отдельные указания на применение биогеохимического метода для поисков ванадия, урана.

Канион показала возможность определять по содержанию U в растениях Калифорнийского плато (область развития карнатитовых месторождений среди песчаников и сланцев, содержащих также Mo и Se²), по характеру растительных сообществ и морфологическому изменению местных видов растений месторождения U. Район работы — полуустыня с минимальным количеством влаги. Продукты выветривания сланцев и песчаников остаются на месте и накапливаются, в частности, в корнях многолетних растений в этих местах³. Вместе с U в растениях обнаруживаются Mo и Se. Канион произвела определения U в растениях и почвах из других месторождений, а именно: ураново-карбонатных руд в Уэмсстере, Мэрисвэйле (Юта), каолинизированных жильных отложений над асфальтитом, содержащим U в Юта (Тэмпл Маутэйн), феофторитов Бак Крика (Уэминг), месторождений тюямуниита Грэнта (Нью-Мексико). Во всех случаях листья деревьев и растений (*Juniperus monosperma*, *Artemisia tridentata* и др.) содержали очень высокое количество U (а также Mo, в ряде случаев Se и V) (табл. 11).

Таблица 11*

Содержание U в растительности с урановыми месторождениями (по Cannon)
(в % к золе)

Растение	Части растения	Содержание U
<i>Sarcocaulon vermiculatum</i>	Воздушные части	$1,4 \cdot 10^{-3}$
» »	Корни	$7,4 \cdot 10^{-1}$
<i>Spirogyra</i> sp.	Все растение	$3,9 \cdot 10^{-3}$
<i>Juniperus monosperma</i>	Воздушные части	$1,0 \cdot 10^{-2}$
<i>Pinus edulis</i>	То же	$3,3 \cdot 10^{-3}$
<i>Artemisia tridentata</i>	» »	$1,8 \cdot 10^{-4}$
<i>Atriplex confertifolia</i>	» »	$4,8 \cdot 10^{-4}$

* Удивительно высоко содержание U в соце винограда — до 0,28% к золе. Среднее содержание U в золе обычных растений около $10^{-6}\%$.

¹ См. также данные по металлометрической съемке на олово.

² О Se см. Treleas a. Beath. 1949.

³ На концентрацию U растениями давно указал Александров, см. у А. Е. Ферсмана.

Аналогичные результаты были получены Робинзоном для растений из районов месторождений урановой смолки в Канаде.

Киннон описывает изменения, которые наблюдаются среди растительности над урановыми (а также и молибденовыми и селеновыми) месторождениями, и дает список токсикантных к большим количествам U растений — среди них значительно преобладают астрагалы и другие растения пустынь и полупустынь. Эти растения являются одновременно индикаторами и на Se.

Растения над U-месторождением были опробованы у нас Бергман, Орланд в Швеции и в других местах.

В углах и зоне деревьев из районов золотых разработок очень давно обнаруживали Аи.

Поэтому, с одной стороны, называли ряд видов растений, преимущественно накапливающих Аи и являющихся будто бы указателями россыпей¹, а с другой — известны многочисленные попытки находить и сами россыпи Аи по содержанию Аи в зоне деревьев, кустарников и т. д.

В последние годы определение Аи в растениях было систематически наложено Немек и его сотрудниками (Вавіцка) и в общем подтвердили прежние наблюдения. Действительно, растения из районов золотых россыпей содержат повышенное во много раз количество Аи. В этом мы убедились, например, при анализе растений с Кавказа, района золотых россыпей.

Варрен с сотрудниками обследовал растительность на Аи (и Ag) в Британской Колумбии как в районе с проявлением золота, так и в соседнем районе вне золотых россыпей. Если в растительности из района без золота авторы не могли обнаружить Аи, то из района с золотом содержание Аи в зоне от $4,7 \cdot 10^{-5}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}\%$, а Ag до $3 \cdot 10^{-30}\%$.

Наиболее интересны наблюдения Немек, Уоррен, а также Лундберг, что среди растений наибольший эффект в смысле концентрации золота дают виды *Equisetum* (в % к золе):

<i>Equisetum arvense</i>	...	0,0063	Немек и др., 1936
» <i>palustre</i>	...	0,0610	
» <i>arvense</i>	...	—	Лундберг, 1944
» sp (4)	...	0,00004	Уоррен и др., 1950

Непутные определения Аи и Ag в растениях из районов золотых россыпей были сделаны в ряде районов в Швеции Харбо и Уайт. Содержание Аи в растительности и особенно в *Equisetum* над месторождениями было повышенным, а следовательно, этот прием поисков энтиермальных месторождений Аи и Ag заслуживает внимания.

Нам остается познакомиться с поисками более распространенных химических элементов Fe и Mn. Здесь также были использованы описываемые нами приемы.

С. М. Ткалич, в течение ряда лет успешно применяя биогеохимический метод для отыскания месторождений Cu, Zn, Mo и других, скрытых под глубокими паносами, обнаружил, что в положительных случаях растения всегда содержат очень высокое количество Fe, и по этому признаку ему удавалось оконтуривать месторождения Cu-руд и др. Этот эффект не изу-

¹ Например, *Lonicera confusa* по Бэйли — в Квинсленде; многие кустарники в Калифорнии, зона деревьев Австралии (см. Lungwitz) или *Eriogonum oralifolium* для Ag (питат Монтана).

ИСКУССТВЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

21

чен и требует проверки. Очень возможно, что это является признаком вообще Fe-Si и других сульфидных месторождений, подобно изученным Фохт и Рарес (см. Сапони и др.).

Фохт наблюдал за поведением Fe и Mn в растениях в районах месторождений никелевых и других Fe-руд. Он пришел к выводу, что Fe и Mn очень флюктуируют в растениях, как высших на Fe-рудах, так и виц. Здесь более надежным является определение Fe и Mn в почвах.

IV. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПО ГЛУБИНЕ ЗАЛЕГАНИЯ РУДЫ

Биогеохимический метод в комплексе с другими методами поисков несомненно дает хорошие результаты. Знание геологического строения района, где ведутся поиски этим методом, так же совершенно обязательно, как и в случае поисков другими методами. Этот метод особенно применим в областях обширного развития осадочных пород, например, ледникового происхождения (ледниковый дренаж), моренных осадков или обширного развития песков в пустынях и полупустынях и других напосов. Образование коры выветривания, плато, долины, пологие склоны гор и холмов, покрытые лесом, и т. п.— это все территории, на которых с успехом можно применить биогеохимический метод. Образование ореолов рассеяния вокруг рудного тела, как это хорошо известно, зависит от ряда условий и по существу — от всей геологической истории данной местности. Физико-географические условия местности, рельеф, характер пород и состояние этих пород — наличие разломов, трещиноватость и пористость пород, образование коры выветривания определяют миграцию рудного элемента. Особенное важное значение приобретает общая циркуляция подземных вод, характер подземного стока, возможность капиллярного поднятия вод к поверхности из более глубоких слоев и другие гидрологические факторы, так как в биосфере миграция химических элементов с растворами напоминает обычна.

Состав грунтовых вод служит прекрасным указателем на месторождение руды. Характер почвообразовательного процесса данной почвенно-климатической области, в свою очередь, влияет на интенсивность переноса химических элементов и их рассеяние. Подвижность отдельных химических элементов в биосфере контролируется многочисленными физико-химическими факторами — t° , pH, red/oxy, органическим веществом и т. д. Различные сочетания этих условий усложняют картину миграции отдельных химических элементов в пределах рыхлых осадочных пород биосферы.

Цревесная растительность и многолетняя травянистая растительность с глубокой корневой системой, с интенсивным водообменом способствуют переносу химических элементов из более глубоких слоев породы в верхние.

Серьезное значение при пользовании биогеохимическим методом имеет вопрос, до какой глубины этим методом можно обнаружить минерализацию. Имеющийся в настоящее время опыт показывает, что этим методом можно обнаружить нахождение руды, лежащей на глубине до нескольких десятков метров.

В табл. 12 приведены все имеющиеся данные и видно, что практически удается обнаружить руду на глубине до 50 м — в среднем на глубине 10—15 м.

Нередко повышение содержания в растениях, например, Cu, Zn и других химических элементов даже в два-три раза (а в почвах при этих

Глубина залегания рудного тела (минерализация), обнаруженного
биогеохимическими методами

Рудный элемент	Мощность пород под месторождением, м	Определено по анализу	Автор, год
Ni, Co, Cu, Cr	~ 30	Растения и почв	Малюга, 1954
Ni	~ 5	Растения	Рашкана, 1941
Cu, Zn	~ 10		Моррен и др., 1947
Cu, Zn	~ 10		Нант, 1950
Cu	~ 5	Почв	Соколов, 1954
Cu	~ 50	Почв и растений	Кларк, 1953
Zn	~ 15	" "	Фультон, 1950
Zn	~ 30	Растений	Харбо, 1950
Mo	~ 3	"	Виноградова Х. Г., 1950
Au	~ 10	"	Линдберг, 1941
U	~ 10	"	Кинлон, 1952

условиях содержание их увеличивается в 10 раз и более) указывает на аномальное распределение этих элементов в подстилающих почву породах.

Однако это, конечно, еще не дает определенного указания на глубину залегания рудного тела. Чем меньше при прочих равных условиях мощность вмещающих пород, тем выше концентрация данного рудного элемента в растениях (и почвах).

Для оценки характера аномального содержания данного химического элемента в растениях (и почвах) после оконтуривания этой аномалии, в зависимости от концентрации элемента, должны быть произведены буровые работы.

Отметим еще, что при помощи биогеохимического метода удавалось обнаруживать минерализацию в горизонтальном направлении на расстоянии до нескольких километров от центра минерализации.

V. НЕКОТОРЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Биогеохимический метод может быть применен, как видно из изложенного, и для широких поисков рудных месторождений и для разведки месторождений с целью нахождения новых площадей и новых рудных тел в пределах известных рудных полей. Обнаружение специфических растительных сообществ, морфологической изменчивости отдельных видов, появление типичных растений — концентраторов и т. п. только тогда становится ориентирующими признаками при поисках руды, когда удается доказать, что наблюдающиеся у местного растительного покрова изменения одновременно сопровождаются и высоким содержанием в нем того или иного рудного химического элемента.

Поэтому непосредственное определение в растениях (и почвах) того или иного химического элемента — это первый и основной прием биогеохимического метода. Когда установлена корреляция высокого содержания данного химического элемента с тем или иным изменением в растительном покрове или даже найдены на определенной территории растения-индикаторы, поиски могут найти значительно успешнее.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПОЧВАМ

23

Опыт последних лет показал, что наиболее обычным способом здесь является сбор для анализа растительности, сообразуясь с общей геологией по ряду разрезов, секущих в разных направлениях обследуемую территорию. При этом отбор пробы ведется обычно через каждые 50—100 м или чаще — 10—20 м, в зависимости от ряда обстоятельств. В начале работы собирают смешанную растительность. Имеет преимущество многосторонняя травянистая и древесная с глубокой корневой системой. Наибольшее накопление отдельных химических элементов отмечается в листьях, хвое, молодых ветках. По мере накопления опыта обнаруживается обычно, что некоторые растения — травянистые или деревья — особенно высоко концентрируют данный химический элемент. В этом случае предпочтительнее собирать определенный вид растений.

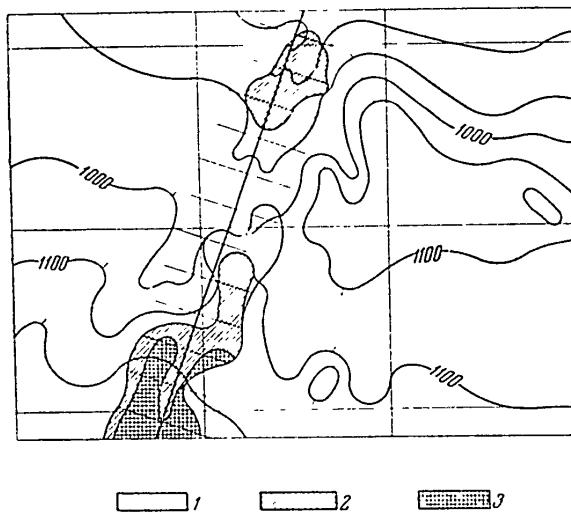


Рис. 1. Изоконцентрации металлов в почвах над зоной оруденения Co

1 — содержание $< 2,0 \cdot 10^{-3}$; 2 — содержание от $2,0 \cdot 10^{-3}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$; 3 — содержание $> 1,0 \cdot 10^{-2}$

Биогеохимический метод только тогда имеет преимущество, когда анализ растительности производится на месте, в поле. Как мы уже говорили, при обширных районах следует пользоваться спектральным методом анализа, хотя совершенно не исключен для отдельных случаев и химический метод определения.

Полученные данные наносятся на карту в виде изолиний, которые оконтуривают бедные и богатые участки, как это видно на рис. 1.

При этом имеют значение не только абсолютные величины, но и отношения между парами близких химических элементов Zn : Cu, Ni : Co и т. п., которые также наносятся на карту.

Когда перспективная площадь бывает вскрыта или разбурена, представляются возможными данные по химическому составу растительности нанести в виде вертикального разреза, как показано на рис. 2.

Имея горизонтальные и вертикальные разрезы, полученные биогеохимическим методом, можно оценить промышленную перспективность рудного месторождения.

Систематическое повышение содержания того или иного химического элемента в зоне всех растений (почвах) в один — три раза либо

совершенно не указывает на сколько-нибудь промышленный характер концентрации, либо указывает на большую глубину нахождения рудного тела.

Новьшение содержания того или иного элемента в 10 раз и более против обычного содержания данного химического элемента в золе растений,

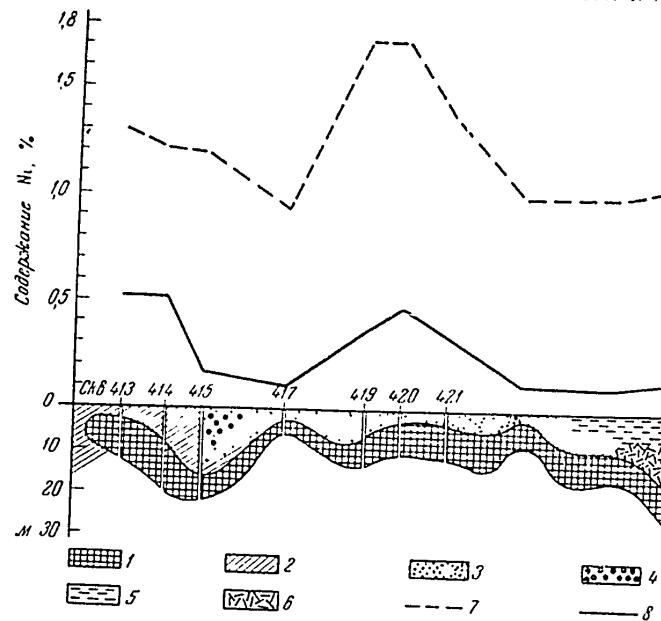


Рис. 2. Корреляция никеля в почве и руде

1 — руда; 2 — пиритизированный серпентинит; 3 — спилитизированный серпентинит; 4 — охры; 5 — сукцинит; 6 — габбро-измененный; 7 — Ni в руде; 8 — Ni в почве

развивающихся вне рудного поля, прямо указывает на наличие значительной концентрации рудного элемента. В природных условиях в действительности нередко возникают более сложные отношения (табл. 13)

Таблица 13

Содержание некоторых рудных химических элементов в золе нормальных (челых) растений и растений, произраставших над месторождениями

Химический элемент	Обычные растения	Растения, произраставшие над месторождением	Обогащение породы
V	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	$\sim n \cdot 10^{-2}$	100
Cr	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1 \cdot 10^{-1}$	200
Mn	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$	~ 10	1000
Co	$\sim 4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10—100
Ni	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	100
Cu	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$	100
Zn	$\sim 4 \cdot 10^{-2}$	1,0	100
Mo	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	100
Hg	10^{-5}	$n \cdot 10^{-2}$	100
Pb	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	100
U	10^{-6}	$n \cdot 10^{-2}$	1000

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ЗАДАЧИ

В отличие от металлометрического метода поисков руды при поисках по растениям (и почвам) пользуются не только данными по составу растений, но и всей совокупностью признаков, возникающих в флоре в пределах рудных полей, по сравнению с нормальной флорой соседних безрудых областей.

За последние годы ряд авторов разбивали биогеохимический метод на ряд частных поисков по составу почв или по составу растений, или по изменению растительности, по растениям-индикаторам. Но существуют, это стороны одного и того же явления, которые не могут быть расщеплены.

В пределах определенных биогеохимических провинций, имеющих тот или иной уровень содержания отдельных химических элементов (в данном случае высокий уровень содержания), растительность подвергается изменению в смысле флористического состава образования присущих данной провинции растительных сообществ, появления видов концентраторов, а также видов, толерантных к высокому содержанию определенного химического элемента, и, наконец, специфической морфологической изменчивости, появление морф и других изменений. Вместе с тем в растениях появляется содержание данного химического элемента, отношения близких пар сдвигаются, например, для Zn : Cu, Ni : Co и т. д. Все эти признаки вместе и служат основой для поисков.

Совершенно очевидно, что в различных природных условиях, в различных местах могут возникать свои специфические сообщества, виды и т. д. даже в отношении одного и того же вида руды. Иными словами, характерные виды и сообщества, например, на Ср-рудах у нас на Урале могут быть один, а на аналогичных рудах в Албании — другие. Это совершенно не исключает существования видов или сообществ растений, являющихся более или менее универсальными растениями-индикаторами (шапомним о гагманской флоре, флоре на почвах с Se или видах литиевой, алюминиевой флоры и т. д.).

Ближайшая задача при подобного рода работах — установление характера изменений флоры параллельно с изменением их состава, описание характерных видов, сообществ, их морфологических отличий от нормальных видов и т. п. Этую задачу следует считать первой при поисках руды биогеохимическим методом. Обнаружение специфической растительности создает огромные возможности для дальнейших поисков.

В этой статье мы пытались выяснить количественную сторону явления. Конечно, обогащение растений (и почв) данным химическим элементом зависит от многих причин, прежде всего, насколько близко или непосредственно растения произрастают около руды и т. д. Однако опыт уже показал, что растения, как правило, в пределах рудных полей в общем обогащаются так, в сотни раз. Но уже обогащение в 10 раз указывает на богатую минерализацию.

При этом имеет значение интенсивность водообмена у растений, наличие глубоких корней, особенно у многолетних растений и т. д.

Биогеохимическим методом удается обнаружить минерализацию на глубинах до 50 м.

Этот метод может быть применен не только для поисков рудных химических элементов, но и для многих других, например, Se, Be, Sr, Ba и др.

ЛИТЕРАТУРА

- Викторов С. В. Биологические индикаторы в геологии. Успехи советской биологии, 23, вып. 2, 181—191, 1947.
- Виноградов А. П. Биогеохимические провинции и эпидемии. ДАН СССР, 18, № 4—5, 1938.
- Виноградов А. П. Биогеохимические провинции (1945 г.) Тр. Юбилейной сессии им. В. В. Докучаева, 1949.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1950.
- Виноградов А. П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой. Сб. «Микроэлементы в жизни растений и животных». Изд. АН СССР, 1952.
- Виноградов А. П. Мн. в растениях в связи с их систематическим положением. Наст. Тр., стр. 82.
- Высоцкий Н. Несколько геоботанических наблюдений на Сев. Урале. Почвоведение, 2, 153, 1904.
- Каргинский А. Садоводство, № 3—4, 1841.
- Малюга Д. П. К геохимии рассеянного Ni Тр. Биогеохим. лабор., V, 91, 1939.
- Малюга Д. П. К геохимии рассеянных Ni и Co в биосфере. Тр. Биогеохим. лабор. VIII, 73, 1946.
- Малюга Д. П. О почвах и растениях, как поисковом признаком на металлы. Природа, № 6, 14—17, 1947.
- Малюга Д. П. О биогеохимических провинциях на Южном Урале. АН СССР, 70, № 3, 1950.
- Малюга Д. П. Опыт применения почвенно-флористического метода разведки в условиях Зауральской степной провинции. ДАН СССР, 76, № 2, 1951.
- Сергеев Е. А. Разведка неф., 12, 51—55, 1946.
- Сторожева М. М. Тератологические изменения у анемоны [*Pulsatilla patens* (L.) Mill.] в условиях никелевого рудного поля. Наst. Тр., стр. 64.
- Гилемиров Ш. Н. и Миллер С. Д. О физико-химическом методе поисков. Монт. д. Разведка неф., 2, 34, 1946.
- Ткалич М. Опыт исследования растений в качестве индикаторов при геологических поисках и разведках. Вест. Дальневост. фил. АН СССР, 32, 3, 1938.
- Гкаченко М. Е. Общее лесоводство, 1939.
- Тюлина Л. Тр. Златоуст. об. ва краевед в Гос. изъмн. заповедн., вып. 1, 1928.
- Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, 1939.
- Bradshaw A. D. Population of *Agrostis tenuis* resistant to lead and zinc poisoning. Nature, 169, 1098, 1952.
- Brunndin Palmequist. Swedish Prospecting Co., P. M. angäende wär geokemiska prospekterings-method, Malmö, Sweden, 1939.
- Cannon H. L. The effect of U — V deposits on the vegetation of the Colorado Plateau. Amer. J. of Sci., 250, № 10, 735, 1952.
- Clarke O. M. Ir Geochemical prospecting for Cu at Ray Arizona. Econ. geol., 48, 39, 1953.
- Cooper J. R. a Huff L. C. Geological investigations a. geochemical prospecting experiment at Johnson. Arizona. Econ. Geol., 46, 731, 1951.
- Dorn von Paul. Pflanzen als Anzeichen f r Erzlagerstätten Die Biologie, 6, 1937.
- Fulton R. B. Prospecting for Zn using semiquantitative chemical analyses of soils. Econ. Geol., 45, 654, 1950.
- Harrington J. W. Biochemical investigations in the Tristate District. Econ. geol., 45, 549, 1950.
- Hawkes H. E. Geochemical prospecting for ores: a progress report. Econ. geol., 44, № 8, 706—712, 1949.
- Hedstrom H. H. Tidsskr. for Kemi og Burgv., 1939.
- Hedström H. a. Nordström A. Malmleitningsteknikens nuvarande ständpunkt. Medde landen från Jernkontorets Gruvbyra (Upsala), 39, 1945.
- Huff L. C. Abnormal Cu, Pb, Zn content of soil near metalliferous veins. Econ. Geol., 47, 517, 1952.
- Javillier M. Le Zn chez les plantes Ann. Inst Pasteur, 22, 720, 1908.
- Linstow O. V. Bodenanziegende Pflanzen Berlin, 1929.
- Lovering T. S., Huff L. C. a. Almond H. Dispersion of Cu from the San Manuel Copper deposit Pinalcounty Arizona Econ. Geol., 45, 219, 1950.
- Minguzzi C. a Vergnano O. Nickel content of the ash of *Alyssum bertolonii*. Atti Soc. Toscana Sci. Nat. Mem., 55, ser. A, 49—74, 1948.

ПОИСК МЕСТОРОДЖЕНИЙ РУДЫ ПО РАСТЕНИЯМ И ПРОЧИМ

27

- Kankama K. On the use of the trace elements in some problems of practical geology. Bull de la Commiss. Géolog. de Finlande, № 126, 90-106, 1941.
- Robinson W. O., Lakin H. W. a. Reichert L. E. The Zn content of plants on the Fridenville zinc slime ponds in relation to biogeochemical prospecting. Econ. Geol., 42, 572, 1947.
- Swedish Prospecting Co. P. M. angaende var geokemiaka prospektorings method. Malmö, Sweden, 1939.
- Trelleas S. F. a. Beath O. A. Selenium, 1949.
- Vogt Th. «Kjemisk» og «botanisk» malmleting ved Røros Kongelige Norske Videnskabers selskab. Forh., 12, № 23, 81-84, 1939.
- Vogt Th. Geokjemisk og geobotanisk malmleting II. Viscaria alpina (L.) G. Donin, «Kisplante». Kongel. Norske videnskab. selskabs Forh., 15, 5, 1942.
- Vogt Th. Geokjemisk og geobotanisk malmleting III. Litt om plantaveksten ved Røros malmene Det. Kongelige Norske Vidensk. selskabs Forh., 15, 1942.
- Vogt Th. Geokjemisk og geobotanisk, malmleting IV. Plantavekst og jordbunn ved Røros malmene. Norske Videnskab. selskab. Forh. 15, 7, 25, 1942.
- Vogt Th. a. Rosenquist A. M. Bestemmelse av Kobber i vannprover fra Rørosfeltet: K. norske vidensk. selsk. Forh., 15, 87-90, 1942.
- Vogt Th. a. Braadlie O. Ptatevekst og jordbunn ved Røros malmene Kongel. Norske Videnskab. selskabs Forh., 16, № 7, 25-28, 1943.
- Vogt Th. a. Rosenquist A. M. Bestemmelse av Kobber i vannprøver fra Rørosfeltet. Kongel. Norske Vidensk. selek. Forh., 16, № 23, 87-90, 1943.
- Vogt, Thorolf. Sporelementer i myrmalm og sjemalm Kongel. Norske Videnskab. selsk. Forh., 16, № 24, 91-94, 1943.
- Vogt Thorolf a. Jense Bugge Geochemical and geobotanical prospecting for ore. VIII. Determination of copper in plants of quantitative X-ray analysis. Kgl. Norske Videnskab. Selsk. Forch., 16, 51-54, 1943.
- Vogt Th., Braadlie O. a. Berg H. Bestemmelse Cu, Zn, Pb, Mn og Fe i planter fra Rørosfeltet K. Norske videnskab. selsk. Forh., 16, 55-58, 1943.
- Vogt Thorolf a. Berg H. Geochemical and geobotanical methods fore one prospecting X. Determination of copper in soil samples Kgl. Norske Videnskab. Selsk. Forh., 19, № 21, 76-79, 1946 (Pub. 1947).
- Vogt Thorolf a. Berg H. Geochemical and geobotanical ore prospecting XI. Zinc and lead in soil. Norske Videnskab. Selsk. Forh., 20, № 26, 100-105, 1947 (Pub. 1948).
- Vogt T og Berg H. Geokjemisk og geobotanisk malmleting. XII Bestemmelse av jern og mangan i jordprøver Norske Videnskab. Selsk. Forh., 20, 27, 106, 1947.
- Warren H. V. a. Howatson C. H. Biogeochemical prospecting for copper and Zinc. Bull. of the Geol. Soc. America, 58, № 9, 803-820, 1947.
- Warren H. V. a. Delavault Robert E. Biogeochemical investigations in British Columbia. Geophysics, 13, 609-624, 1948.
- Warren H. V. a. Delavault Robert E. a. Yrish Ruth I. Biogeochemical researches on copper in British Columbia Trans. Roy. Soc. Can. IV, 43, 119-137, 1949.
- Warren H. V. a. Delavault R. E. Fursher studies in biogeochemistry. Geol. Soc. America. Bull., 60, 531-560, 1949.
- Warren H. V. a. Delavault R. E. Gold and silver content of some trees and horsetails in British Columbia. Geol. Soc. America Bull., 61, 123, 1950.
- Warren H. V., Delavault R. E. a. Yrish R. I. Preliminary studies on the biogeochemistry of iron and manganese. Econ. Geol., 47, 131, 1952.
- White W. Plant anomalies related to some British Columbia ore deposits. The Canadian Mining and Metallurgic Bull., 43, № 459, 1950.

А. Н. Малюга

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИОНСКОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

ВВЕДЕНИЕ

Идея о возможности использования растений в качестве индикаторов распространения горных пород принадлежит русскому ученому ботанику А. П. Карининскому и относится к первой половине XIX в. Отсутствие в то время материалов о растениях — прямых индикаторах отдельных пород не позволило, однако, найти в этом вопросе дальние общего взгляда на флору как на показатель почвенно-групповых условий. Позже растительность неоднократно использовалась русскими геологами, например, при геологическом и почвенном картировании.

Теоретическое обоснование метода индикации распространения горных пород при помощи фитоценозов — поконеч на учении В. В. Докучаева «О тесной взаимосвязи всех элементов ландшафта» (Викторов, 1947). Возможность применения этого метода вытекала также из классических исследований В. И. Вернадского по биогеохимии, в которых постоянно указывалось на существование глубокой связи между неорганической и органической природой, осуществляющей геохимической миграцией химических элементов.

Работы А. П. Виноградова (1938) и других русских ученых (Полынов, 1934; Сауков, 1946; Гинзбург, 1947, и др.) показали, что в процессе выветривания горных пород и рудных месторождений образуются ореолы рассеяния тех или иных химических элементов. В зависимости от геологических условий и характера выветривания ореолы рассеяния периодически достигают земной поверхности и влияние их сказывается на химическом составе почв, природных вод и растений. Именно на этом явлении основываются биогеохимические ионсовые методы (Викторов, 1947; Малюга, 1947). Среди них можно упомянуть следующие: 1) применение растительных сообществ — фитоценозов — в качестве индикаторов горных пород, гидрологических или почвенных условий; 2) использование отдельных видов растений и их экологических разновидностей (морфы, эпидемические измененные и уродливые формы и др.) при поисках руд некоторых рассеянных элементов (флористический метод), 3) почвенно-флористический метод поисков рудных месторождений по содержанию и соотношению элементов в почвах и растениях.

В настоящей работе мы обобщаем опыт своих исследований по проверке и практическому применению флористического и почвенно-флористического ионсовых методов на никелевых, кобальтовых, хромитовых и других месторождениях Южного Урала.

Биогеохимические реакции почв и растений на никелевые руды были обнаружены мною в 1939 г. на Южном Урале, где я проводил исследования по указанию В. И. Вернадского и А. П. Виноградова.

ФЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

В основе флористического метода лежит экологическое влияние окружающих химических условий (почв, природных вод) на морфологические и, нередко, видовые особенности растений. Давно известно, что специфические почвенно-географические условия порождают так называемую эдафическую флору: на солонцах пустынь и полупустынь существует растительность, богатая иодомиами (галофиты), на известняках — нередко в водоемах, богатых кальцием, — кальциевая флора и т. д. В отдельных случаях содержание цинка, натрия, калия, кальция и других химических элементов бывает значительным.

Так, *Thlaspi calaminare* (гальмейная флора с цинковых месторождений) содержит в золе до 13% окиси цинка, *Suaeda maritima* Dumb. (согина) — до 10% хлористого натрия, *Nicotina tabacum* L. содержит в золе 60% окиси калия, водорость *Lithothamnium ramosissimum* L. концентрирует до 81,90% углекислого кальция и т. д.

Известны случаи накопления растениями Fe, Mn, Cu, Ni, Co. Так, например, риска концентрирует марганец и железо, а *Trapa natans* L. (водяной орех) содержит в золе плодов 14% Mn₃O₄ и до 73,28% Fe₂O₃ и, кроме того, концентрирует в заметных количествах никель и кобальт. Некоторые болотные растения накапливают железо и никель, например, мхи.

Влияние повышенных концентраций химических элементов, как и влияние их недостаточности, видимым образом оказывается на внешнем облике растений. «Недостаточность или избыточность того или иного химического элемента в окружающей среде,— пишет А. Н. Виноградов (1938),— в почвах различного типа, в почвенных и подпочвенных растворах, водах, растениях и т. д. — по сравнению с их обычным klarком, вызывает своеобразные изменения во флоре и фауне данного района или биогеохимической провинции. Организмы — флора и фауна,— встречаются с подобного рода провинциями, либо: 1) погибают, либо 2) изменяются морфологически, образуя вариететы, морфы и т. д., или заболевают».

Геологи и почвоведы используют эдафическую флору при поисках полезных горных пород или рудных месторождений, а также при геологическом и почвенном картировании. Недостаточное число выявленных видов растений прямых индикаторов на то или иные химические элементы и их эфемерный характер в отдельных частях ареала и, наконец, редкое распространение не поддавали сколько-нибудь серьезных надежд на их практическое использование в поисковых геологических работах. Тем не менее некоторые новые данные, полученные за последнее время, заставляют изменить сложившееся мнение в отношении флористического метода. Исследованиями нашего института на Южном Урале было установлено существование эпидемических форм растений, прошедших под влиянием повышенных концентраций в почвах никеля и, возможно, магния. Так, М. М. Сторожева, сотрудница Уральского филиала АН СССР, участвовавшая летом 1948 г. в экспедиции нашего института, обнаружила эпидемические формы *Pulsatilla patens* L. (сон-трава). В следующем 1949 г. мы обнаружили еще два эпидемических растения — *Linosyris villosa* L. (грудница мохнатая) и *Linosyris tatarica* (грудница татарская). Выявленные эпидемические формы наблюдались почти исключительно над обследованными нами никелевыми месторождениями, приуроченными к перидотитовому массиву (Южный Урал). По данным М. М. Сторожевой, экологические изменения, наблюдающиеся у *Pulsatilla patens* (L.) Mill., состоят в появлении белых форм, бесплодных и беспестниковых особей. Подсчеты показали,

что на рудном поле количество уродливых (эпидемичных) форм *P. pratense* (L.) МНГ. достигает 60%. Произведенные нами химические анализы дали различные формы *P. pratense* (L.) МНГ. обнаружили значительное содержание никеля в измененных формах. Так, если содержание никеля в нормальном растении измеряется в среднем $7,0 \cdot 10^{-4}$ %, уродливые формы концентрируют его до $3,0 \cdot 10^{-2}$ %, в связи с чем, очевидно, и находятся отмеченные экологические изменения.

Особенно сильному влиянию повышенных концентраций никеля подвержена *Linosyris villosa* (группа молчата). Это растение широко распространено в южноуральских степях, составляя от 1 до 10% растительного покрова ковыльно-чишачовой стени. *L. villosa* не обнаруживает строгой приуроченности к элементам рельефа или почвенным разностям, что

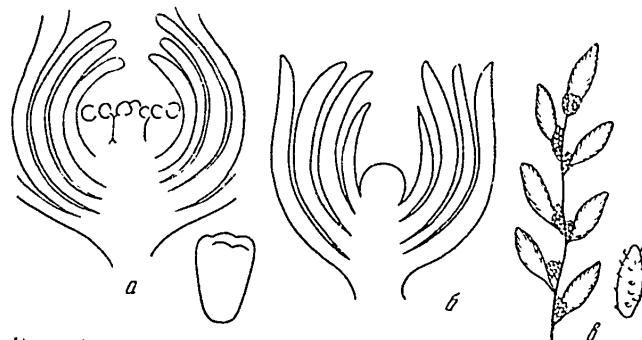


Рис. 1 Строение цветка эндемичной формы *Linosyris villosa*

позволяет проследить ее развитие в зависимости от изменяющихся химических факторов, т. е. при различном содержании никеля в почвах над никелевыми месторождениями и вне их. Было замечено, что при равных условиях рельефа местности и почв в одних случаях встречаются только нормальные формы, в других — измененные, эпидемичные формы. Последние обычны на месторождениях синтетического никеля.

Уродливые формы *L. villosa* видны с одного взгляда по их угнетенному, чахлому состоянию и морфологическим особенностям. Эти особенности хорошо заметны в строении цветка: обычные соцветия с желтыми цветами не образуются, а цветы располагаются по всему стеблю в каждом междоузлии (рис. 1, c). Цветки в корзинках недоразвиваются и имеют шаровидную форму, листья и листочки оберточной цветочных корзинок окрашены в темноголубоватый цвет. Уродливая корзинка, по описанию сотрудницы нашей экспедиции Э. Г. Фроловой, представляет обертку, состоящую из продолговато-яйцевидных листочек, верхняя половина которых окрашена в темноголубоватый цвет. Внутри обертки, на общем ложе корзинки имеются недоразвитые зачаточные цветы (рис. 1, a). Измененные корзинки, развившиеся в пазухах стеблевых листьев, имеют более продолговатую форму, густо усаживают стебель. Они состоят из накладывающихся друг на друга продолговато-яйцевидных листочек с железистым опушением (рис. 1, b), тогда как нормальные формы *L. villosa* имеют простое опушение. Корзинки, подобно описаным выше, имеют на общем ложе 1—2 недоразвитых цветка, которые иногда отсутствуют, как это видно из рис. 1, б. Недоразвитые цветки мелки и имеют специфический облик (рис. 1, a). Измененные эпидемичные цветы засыхают, не давая семян. Довольно часто можно наблюдать на одном и том же растении как нормаль-

БИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД НАИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД 31

по развитые соцветия, так и измененные. Первые цветут и плодоносят, вторые преждевременно засыхают. Возможное влияние низших растений

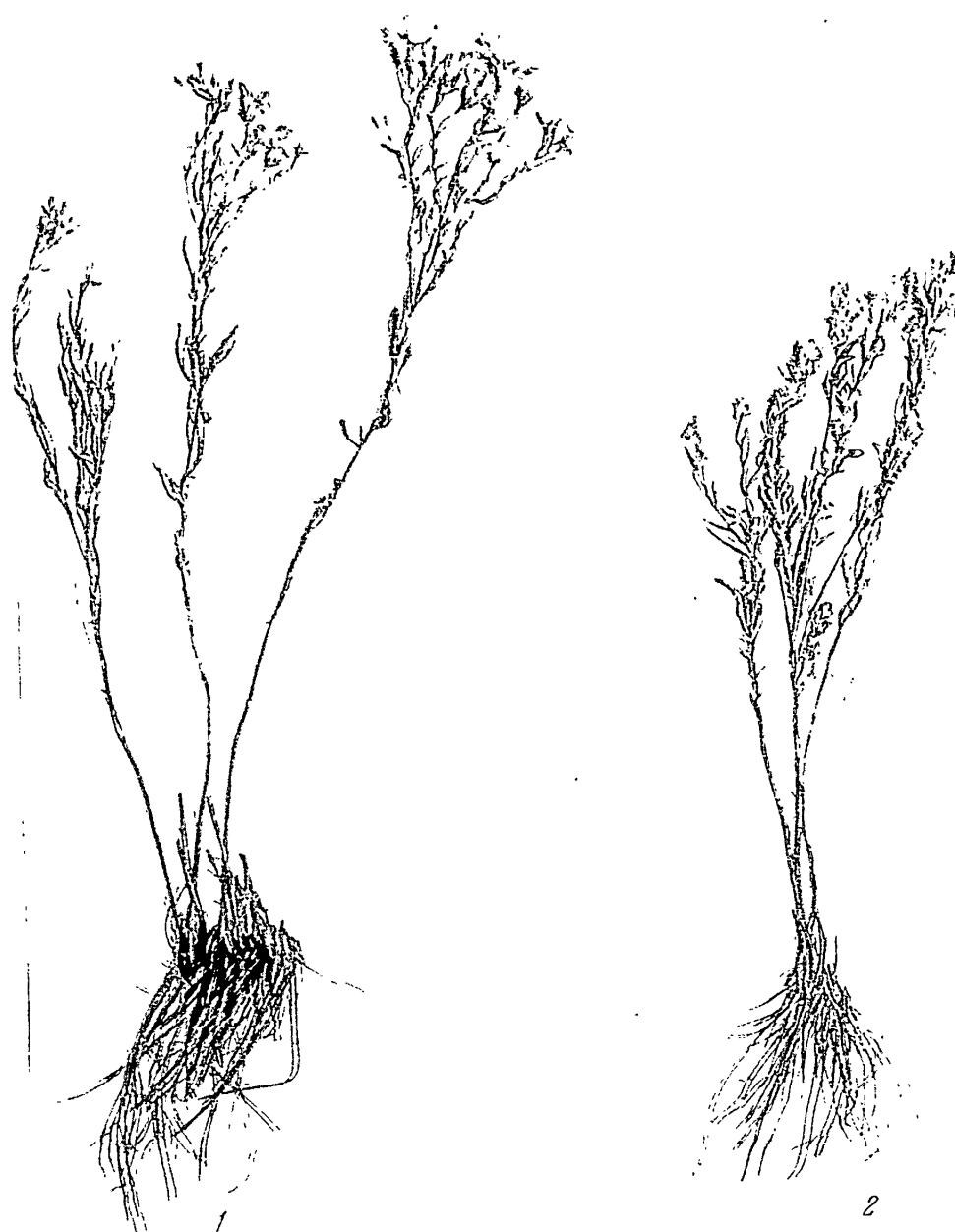


Рис. 2. Эндемичные формы *Linosyris villosa*
1 — нормальная; 2 — эндемичная

на образование эндемичных форм *L. villosa* совершенно исключается, так как присутствие мицелия и грибных спор ни на стебле, ни в цветах не было обнаружено.

Грудница мохнатая в большинстве случаев развивается в виде многочисленных стебельков из одного корневища. У эпидемичных растений можно наблюдать нормальные и уродливые стебли или частично пораженные, что позволяет проследить различные стадии заболевания, достаточно хорошо видимые на рис. 2. Образующиеся формы отличаются также и по химическому составу от нормальных неизмененных растений. Так, если содержание никеля в зоне грудницы, собранной с обычных почв, почти никогда не превышает $1,0 \cdot 10^{-3}$ %, в уродливых, взятых с никелевых месторождениях, оно достигает $2,0 \cdot 10^{-2}$ %, т. е. в 20 раз выше. Приуроченность эпидемичных форм грудницы мохнатой и других растений к ореолам рассеяния никелевых месторождений указывает на очевидную возможность использования их при поисках никелевых руд. Однако практического опыта в этом вопросе пока нет.

ПОЧВЕННО-ФЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Относительная концентрация никеля (от части кобальта и меди) в растениях, растущих над никелевыми месторождениями Южного Урала, зависит от высокого содержания его в почвах, находящихся в тесной geoхимической связи с никелевыми рудами. О степени влияния руд на обогащение грунтовых вод, почв и растений характерными элементами можно судить на основании данных табл. 1.

Таблица 1

Сравнительное содержание Co, Ni и Cu в почвах, водах и растениях

Объект исследования	Co	Ni	Cu	Ni:Co	Ni Cu	Марки концентрации		
	%					Co	Ni	Cu
Почвы, среднее	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	4	2	—	—	—
Природные воды, среднее	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	2	0,2	—	—	—
Наземные растения, среднее (в зоне) . .	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	3	0,5	—	—	—
Рудничные и другие воды никелевых ме- сторождений Южного Урала	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	6	3	3,3	10	7
Почвы никелевых ме- сторождений	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	45	25	17	62	5
Зоны растений никелев- ых месторождений	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	10	2	8	30	7

Из табл. 1 следует, что никелевые руды образуют вокруг себя определенный геохимический фон с повышенным содержанием никеля и соответствующих элементов. Наиболее высокое содержание никеля отмечается в почвах и растениях. Поэтому ореолы рассеяния рудных месторождений могут быть легко выявлены путем изучения почв и зоны растений. Этот способ поисков мы называем почвенно-флористическим методом, так как в качестве основного индикатора принимаются почвы и флора.

Почвенно-флористическим методом называем мы способ поисков полезных ископаемых по содержанию и соотношению химических элементов в почвах и растениях, связанных с ореолами рассеяния рудных месторож-

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД 33

дении. Метод имеет ряд ограничений. Успешное его применение зависит от правильной оценки геологических и физико-географических условий района, количества выпадающих осадков, устойчивости почвенного покрова, распределения грунтовых вод. Например, нами было установлено, что в условиях засушливого климата ореолы рассеяния рудных месторождений достаточно легко обнаруживаются на поверхности благодаря вторичной концентрации химических элементов в самом верхнем почвенном горизонте А. Это явление объясняется подъёмом растворов снизу к дневной поверхности, вследствие чего периодически наблюдается засоление верхних горизонтов почв. При наличии связи этих растворов с рудами они выносят соответствующие химические элементы Нi, Со, Си, Са, Мо и другие, с чем связано их накопление в почвах и одновременно в растениях. Скорости миграции химических элементов способствуют трещиноватость пород, наличие разломов, проницаемость кровли. В менее сухих областях умеренного климата или в условиях увлажненных субтропиков и т. д. вертикальный восходящий ток капиллярных вод неустойчив и зависит от сезонных климатических явлений. И здесь мобилизующим фактором рассеянных элементов рудного ореола служит древесная растительность, обладающая хорошо развитой корневой системой. Вместе с органическим веществом лесной подстилки тяжелые металлы концентрируются в гумусовом горизонте почвы, превосходя кальковые величины в десятки раз. Одновременно в лесных почвах над рудными месторождениями резко меняются соотношения обычных пар или семейств химических элементов, что бывает наиболее показательным признаком наличия оруденения. Химический состав почв и растений этих областей достаточно хорошо отражает топографию рудной залежи, разведываемой почвенно-флористическим методом.

Почвы и растения неоднократно использовались в поисковых целях у нас в СССР и за границей (Ткалич, 1938; Малюга, 1951, и др.). И в настоющее время эта работа проводится в огромных масштабах, но эффективность ее весьма низка. Причина этого — отсутствие научного обоснования метода.

Для теоретического обоснования почвенно-флористического метода требовалось разрешить следующие вопросы: 1) влияние физико-географических условий на характер миграции и накопление химических элементов в почвах и растениях; 2) значение геологических и геоморфологических условий в образовании ореола рассеяния рудного месторождения — роль рельефа, влияние подземного стока, состояния и характера горных пород, влияние покровных пород; 3) воздействие рН, почвообразовательных процессов, роль устойчивости почвенного покрова, характера растительности; 4) установление подвижных форм соединений изучаемых химических элементов; влияние объективных условий на характер соединений — значение валентных форм; 5) возможное влияние повышенной биологической функции метатла на его относительное накопление в почвах и растениях.

В решении поставленных задач мы использовали свой опыт изучения биогеохимической миграции никеля, кобальта, меди и хрома в верхней части земной коры — в породах, природных водах, почвах и организмах. Зная распространение этих элементов в биосфере, нам нетрудно было выделить биогеохимические провинции (Виноградов, 1938; 1950) с повышенным содержанием этих элементов в почвах и растениях. Такими оказались пробы, собранные над никелевыми, медистыми и хромистыми месторождениями Южного и Среднего Урала.

Для изучения мы избрали интересный и важный в научном и практическом отношении Южно-Уральский рудный район Кемперсайских никелевых месторождений и богатейшие в мире хромитовые месторождения в Донецком. Медь изучалась на медистых месторождениях в Себае. Конкретно были изучены никелевые месторождения, хромитовое месторождение в Чонском, из медистых — месторождения Южный Юлук и Бакр-Узек.

Выбор этих месторождений из значительного числа аналогичных определился следующими соображениями:

1. Месторождения весьма тщательно разведаны буровыми скважинами и пока не разрабатываются, вследствие чего поверхность почвы и растения над рудами остались в естественном состоянии.

2. Месторождения удовлетворяли всем требованиям, необходимым для всесторонней проверки условий, при которых осуществляется распределение (корреляция) никеля, кобальта, меди и хрома между почвами, растениями и подстилающими породами и рудами. Были подобраны таким образом объекты, отличающиеся геологическими и геоморфологическими особенностями в отношении состава горных пород, морфологии и глубины залегания руд, мощностей и характера пород, составляющих кровлю месторождений, и т. д.

Данные по геологии, минералогии и geoхимии месторождений были дополнены биогеохимическими исследованиями. Были составлены почвенные и ботанические карты ряда месторождений для сопоставления их с геологической картой, что в дальнейшем способствовало выяснению условий корреляции химических элементов целиком во всем биогеохимическом комплексе: руды → природные воды → почвы → растения.

Остановимся последовательно на никелевых месторождениях в том именно хронологическом порядке, в каком они изучались нами в 1948, 1949 и 1950 гг.

НИКЕЛЕВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Месторождение приурочено к Кемперсайскому перidotитовому массиву, относящемуся к северной части Алтюбинской области. Район месторождения приподнят выше 450 м над уровнем моря и слагается по преимуществу серпентинитами. Образование месторождения, как и почти всех без исключения южноуральских месторождений силикатного никеля, связано с развитием древней коры выветривания. Ультраосновные породы во многих местах перекрыты габброамфиболитами, которые сплошь обожраены или каолинизированы. Присутствие более стойких основных пород нарушает непрерывное залегание рудного тела, вследствие чего образовались карманообразные залежи руды, разделенные продуктами изменения габбро. В сложении месторождения принимают участие осадочные отложения мелового и третичного возраста — пестроцветные глины, мергеля, пески и др. Чередуясь с габбровыми охрами, они составляют кровлю неглубоко залегающих никелевых руд. Эти породы вместе с выплощечными и частично полиродитизированными серпентинитами являются исходными породами, из которых образовались почвы.

Никелевая руда почти на всем протяжении месторождения залегает близко от поверхности, так что средняя мощность вскрыши не превышает 10—15 м.

Характерная особенность большинства Кемперсайских никелевых месторождений — низкий уровень грунтовых вод, проходящий на 10—20, а иногда и 30 м ниже залегания руды.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

35

Благодаря высокой проницаемости габбровых охр и рыхлых третичных отложений, прикрывающих рудное тело, между рудой и почвенным слоем существует постоянная связь за счет капиллярного поднятия растворов. В условиях аридной Зауральской степной провинции, к которой относится наименее исследованная, этой связи мы обязаны значительным накоплением тяжелых металлов (Fe, Ni, Cr, Co, Cu) в почвах и растениях в полном соответствии с содержанием этих элементов в лежащих ниже рудах.

Важнейшие минералы месторождений никелевого никеля на Южном Урале — пентронит, серпентин, гарниерит. Они сопровождаются весьма сложным комплексом водных силикатов — ферримонтморилюнитов ($\text{Fe}_2(\text{M}_2)\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), феррибейделитов и многих других. Эти малоустойчивые соединения отличаются способностью к поглощению в огромных количествах связанной воды, которая по мере высыхания кровли способна освобождаться и перемещаться вверх, увлекая с собой растворимые соединения никеля, кобальта и других металлов.

Из подвижных соединений никеля, кобальта, железа, марганца и меди подобных месторождений первое место занимают бикарбонаты, затем хлориды и сульфаты. По данным И. Н. Гинзбурга (1947), грунтовые воды Кемперсайского перidotитового массива относятся к карбонатно-хлоридным или карбонатно-сульфатно-хлоридным, в которых ионы HCO_3^- в мг/экв явно преобладают над SO_4^{2-} и Cl^- . Соли соответствующих кислот в значительных количествах содержатся в почвах никелевого месторождения, что нередко приводит к их засолению с образованием типичных солонцов: коркового, глубокоструктурного и обыкновенного. Фракционный анализ почв показал, что тяжелые металлы в отличие от щелочных и щелочно-земельных, коль скоро они попадают в почвенный слой, прочно связываются в гумусовом комплексе почвы и не вымываются обычными нейтральными водными растворителями. Этот факт позволил объяснить причину постепенного накопления и сохранения никеля в почвах над месторождениями, достигающего невероятных количеств, близких к 1%.

Концентрация никеля в почвах не зависит от характера кровли, будь то выщелоченные серпентиниты, каолинизированные габброамфиболиты или третичные пестроцветные глины, отличающиеся по содержанию никеля. Точно так же остается постоянным отношение Ni : Со в почвах, равное 12, несмотря на заметное отличие их в породах, составляющих кровлю. Наблюдения показывают, что отношение Ni : Со в неизмененных серпентинитах в среднем равно 20. По мере выветривания и постепенизации серпентинитов соотношение Ni : Со меняется в сторону относительного увеличения содержания никеля, достигая 40 и выше. Последнее очень близко напоминает Ni : Со в силикатных никелевых рудах. Чем же объясняется такое низкое отношение никеля к кобальту в почвах (и растениях)? Обращаясь к анализам вод (табл. 2), нетрудно видеть, что рудничные воды, а также воды из серпентинитов и др., характерные для никелевых месторождений, обнаруживают сдвиг в сторону кобальта, а отношение Ni : Со равно 5.

Отмеченное изменение соотношений указывает на то, что никель в процессе выветривания основных и ультраосновных пород почти нацело сохраняется в первоначальных продуктах изменения пород в виде изоморфных примесей к упомянутым сложным феррисиликатам. При этом кобальт и медь частично перемещаются с метеорными водами вниз по профилю изменяющейся толщи. Этим, очевидно, и объясняется некоторое выравнивание содержания никеля и кобальта в грунтовых водах, которое сказывается в почвах и растениях никелевых месторождений.

Таблица 2

Содержание Ni и Co в рудничных и других водах месторождений
силicateного никеля

Происхождение вод	Содержание элементов, мг/л		Ni / Co
	Ni	Co	
Новая Аккермановка, источник из месторождения	0,062	—	
С. Кемнерей, колодец в серпентинитах	0,027	0,0072	3,8
Батамин, из серпентинитов никелевого месторождения	0,021	0,0029	7
Донское хромитовое месторождение, из серпентинитов	0,032	0,011	3
Никелевое месторождение, рудничная вода с глубины 17 м	0,044	0,0077	6

По мере окисления ферриклината и изменения рН растворов от 8—10 к более низким значениям никель отделяется от железа и кобальта и начинает мигрировать вместе с SiO_2 , заполняя трещины, в которых передко встречаются никелевые гидросиликаты и халцедоны (Гинзбург, 1947).

Приступим теперь непосредственно к анализу данных по биогеохимическому изучению никелевого месторождения.

Летом 1948 г. здесь работала комплексная экспедиция, организованная нашим институтом вместе с Институтом биологии Уральского филиала АН СССР. Задачей экспедиции было — изучить биогеохимические провинции на Южном Урале в районе никелевого месторождения. Важнейшей частью исследования являлось решение вопросов, связанных с теоретическим обоснованием почвенно-флористического поискового метода и возможностью практического его использования, что и было сделано, например, при оконтуривании части месторождения.

Работа производилась следующим образом. На рудном поле и вне его были заложены почвенные профили, из которых отбирались почвенные и растительные пробы. Впоследствии они были изучены на содержание никеля, кобальта и меди почвографическим методом. В табл. 3 мы приводим некоторую часть данных, полученных нами при анализе почв, взятых с площадок, расположенных по всей площади месторождения таким образом, чтобы они могли полностью отобразить наличие или близость рудного тела. Помещенная в табл. 3 почва 1 была взята в некотором отдалении (в 400 м) от рудного поля с каолинизированных габброамфиболитов. Образцы, взятые по горизонтам почвы, показали умеренное содержание никеля, кобальта и меди, а кларки концентраций не превышали 3—4.

Выведенные соотношения между кобальтом, никелем и медью близко напоминают кларковые концентрации, т. е. такие, которые не связаны с ореолами рассеяния никелевых и кобальтовых месторождений. В почве, взятой значительно ближе, в 3 м от рудного поля (образец 2), обнаружено заметное повышение содержания никеля, что отразилось на кларке концентрации и соотношении его с кобальтом. Таким образом, здесь уже опущается близость рудного тела, но признаки еще недостаточно четки для

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД 37

Таблица 3

Содержание и соотношение Со, Ni и Cu в почвах никелевого месторождения

Почва и ее происхождение	Горизонт и глубина, см	Содержание в сухой почве, %			Ni	Co	Ni	Cu	Кларк концентрации		
		Со	Ni	Cu					Со	Ni	Cu
1 Светлокаштановая, солонцеватая, суглинистая с габброамфиболитом, разрез № 22 вне рудного поля	A 0—40	3,0·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	3,0·10 ⁻³	4,3	4,3	3	3	4		
	B 20—30	3,7·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	9,0·10 ⁻³	3,5	1,4	4	3	4		
	C 30—40	3,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻²	7,6·10 ⁻³	4,7	1,8	3	4	4		
2 Солонец обычновенный, суглинистый, в 3 м от рудного поля, разрез № 43	A 0—10	6,8·10 ⁻³	5,7·10 ⁻²	9,6·10 ⁻³	10	6	6	14	5		
	B 35—45	3,9·10 ⁻³	5,7·10 ⁻²	6,0·10 ⁻³	14	10	4	14	3		
	C 45—55	4,0·10 ⁻³	5,7·10 ⁻²	6,2·10 ⁻³	14	9	4	14	3		
3 Темнокаштановая суглинистая с рудным полем, разрез № 14	A 0—17	2,3·10 ⁻²	3,5·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻²	15,2	35	23	90	5		
	B 17—34	1,2·10 ⁻²	2,6·10 ⁻¹	6,4·10 ⁻³	12,5	40	12	60	3		
	C 34—44	5,8·10 ⁻³	1,2·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻³	20	40	6	30	2		

того, чтобы говорить о наличии никелевой руды. Наиболее характерные данные были получены при анализе почвы, взятой непосредственно над месторождением, где концентрация никеля по отношению к почвенному кларку повышалась почти в 100 раз.

Не менее интересно было проследить, как ведут себя в этом отношении растения. Для характеристики этого свойства растений мы приводим данные в табл. 4. В ней сопоставлено содержание никеля, кобальта и меди в растениях, растущих непосредственно над рудным телом и в некотором отдалении от месторождения. В каждом из этих случаев можно видеть свои особенности как в содержании химических элементов, так и в их соотношениях. Содержание никеля, кобальта и меди в *Stipa Johannis* Czel., в *Festuca ovina* и т. д., собранных в районе распространения габброамфиболитов, т. е. вне рудного поля, почти не отличается от обычного, известного для этих и других растений, взятых из районов, не связанных с ореолами рассеяния рудных месторождений (Мамюга, 1947). Выведенные в табл. 4 соотношения целиком подтверждают это положение. Однако близость рудного тела сразу ощущается по содержанию как никеля, так и кобальта и меди (№ 4 и 6). Нетрудно видеть, что растения, собранные на рудном поле, не в одинаковой степени концентрируют никель и другие химические элементы. Особенно высокое содержание никеля наблюдается в эндемичных формах *Pulsatilla patens*(L.) Mill., собранных на рудном поле. Эти предварительные данные позволили нам отыскать наиболее «реагентные» особи, среди которых первое место занимает *Pulsatilla patens*(L.) Mill.

Используя опыт, накопленный в ходе проверки почвенно-флористического поискового метода, мы попытались применить его для решения

Таблица 4

Содержание и соотношение Co, Ni и Cu в золе растений никелевого месторождения

Растение и его происхождение	Содержание в золе, %			Ni : Co	Ni : Cu	Кларк концентрации *		
	Co	Ni	Cu			Co	Ni	Cu
<i>Stipa Johannis</i> Czel (ковыль) с габброамфиболитов, площадка № 5, в 500 м от рудного поля	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	4,5	1	1	1	1
<i>Stipa Johannis</i> Czel. Рудное поле, площадка № 8 . .	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	9	1	1	3	3
<i>Avena desertorum</i> (овес пустьянный) с габброамфиболитов, площадка № 5	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	6,5	1,5	1	2,7	1
<i>Avena desertorum</i> . Рудное поле, площадка № 8 . .	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	26	9	1,5	13	1
<i>Pulsatilla patens</i> (L.) Mill. (сон-трава), нормальная форма. Район месторождения	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	3	1	1	1	2
<i>Pulsatilla patens</i> (L. Mill.) Эндемичная форма (безлезистковая). Рудное поле, контур XXIX	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	27	3	4	36	12
<i>Pulsatilla patens</i> (L. Mill.) Эндемичная форма (белая). Рудное поле, контур XXIX	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	26	3	6	53	20
<i>Linosyris villosa</i> (грудница мохнатая)	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	41	1,5	7	27	14

* Среднее содержание в золе наземных травянистых растений: Co — $2,4 \cdot 10^{-4}$ %, Ni — $7,0 \times 10^{-4}$ % и Cu — $1,4 \cdot 10^{-3}$ %

конкретных задач, а именно: определить более точно северо-западные границы никелевого месторождения. Недостаточное число пробуренных скважин и весьма причудливая линия контура месторождения требовали дополнительных геолого-разведочных изысканий, что, безусловно, связано с потерей времени и со значительными материальными расходами. И здесь удалось показать преимущества почвенно-флористического метода, который не требовал сложного технического оснащения и мог быть осуществлен быстро и просто.

Не имея возможности воспользоваться обычной прямоугольной сеткой опробования, мы провели из одной точки, находящейся вне рудного поля, несколько радиально расходящихся линий так, что они пересекли северо-западный край месторождения. В качестве исходной точки был взят почвенный разрез № 22, расположенный в районе распространения габброамфиболитов в 500 м от рудного поля. Расстояние между профилями постепенно увеличивалось по мере приближения к контуру месторождения. Подобный прием позволяет наметить контуры иногда большого участка месторождения, не прибегая к отбору слишком большого числа образцов почв и растений. Одновременно шаг опробования постепенно уменьшался.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

39

На схематическом рис. 3 мы даем изображение двух профилей, которые в дальнейшем будем именовать разведочными линиями *A* и *B*. По этим линиям были отложены точки опробования, начиная (от почвенного разреза № 22) через 100 м, затем 50 м и, наконец, 25 м. Нанесенные пункты обозначены кружками с точками внутри. Первые обозначают относительную концентрацию никеля в исследованной почве, вторые — в растениях, взятых

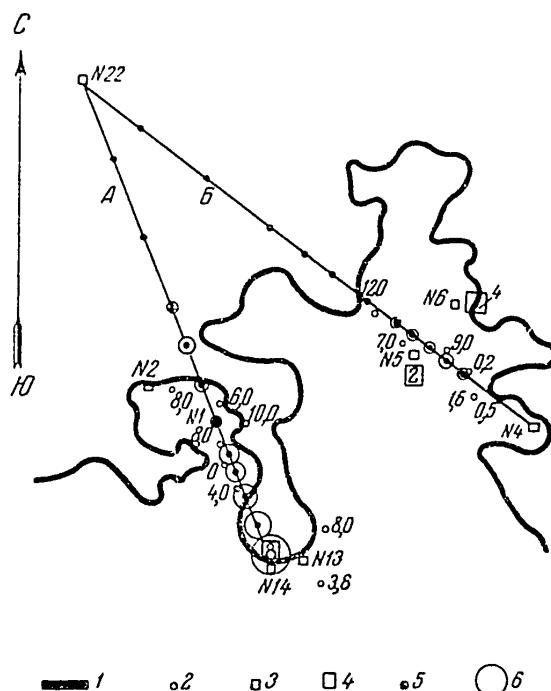


Рис. 3. Распределение Ni в почвах.

Перспектива разведочных линий *A* и *B*

1 — граница рудного тела по геологическим данным; 2 — мощность горизонта в метрах; 3 — почвенные разрезы; 4 — растения; 5 — относительная концентрация Ni в почвах; 6 — относительная концентрация Ni в растениях

около той же точки. Использованные данные помещены в табл. 5 и 6. Исследовалась самая верхняя часть почвы горизонта А от 0 до 5 см. Растения были взяты в тех же точках, что и почвы, и анализировались без корней.

При рассмотрении данных табл. 5 можно заметить, что содержание кобальта и меди в почвах очень мало меняется по всей длине профилей *A* и *B*. В то же время содержание никеля резко нарушается, в особенности в профиле, взятых над никелевым месторождением. Все это хорошо иллюстрируется соотношениями и klarками концентраций кобальта, никеля и меди. Так, если относительная концентрация кобальта и меди редко достигает пятнадцати, то для никеля имеются случаи, когда содержание его выше почвенного klarка в десятки раз. Таким образом, распределение кобальта, никеля и меди в исследованных почвах характеризует не только наличие месторождения, но и его особенности, именно как никелевого месторождения.

Почти аналогичная картина получается и при рассмотрении данных анализа растений, собранных одновременно с почвами (табл. 6).

Таблица 5
Содержание Со, Ni и Cu в почвах, взятых по разведочным линиям А и Б

Номер и их происхождение расстояние от начального разреза № 22 на габбро	Нр №	Содержание, %			Со %	Ni %	Cu %	Класс кон- центрации		
		Со	Ni	Cu				Со	Ni	Cu
Линия А										
Светлокантановая, солончако- вата, суглинистая почва с габбробимбифитами, разрез № 22, начало линии А и Б		$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	4,3	1,6	3	3,3	4	
Солонец глубокоструктурный суглинистый, 100 м	36	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	3,7	1	2,4	2,2	4,4	
Солонец обыкновенный суглинистый, 200 м	37	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	4,1	1	2	2	4	
Солонец глубокоструктурный, суглинистый, 300 м	38	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,25 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	14	3,5	3	10	6	
Солонец глубокоструктурный, суглинистый, 350 м	39	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	10	1	28	50	15	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 400 м	40	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	7,1	4,5	4,5	7,3	3,3	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 450 м	41	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	9	4	4,5	10	4,8	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 500 м	42	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	14	8,4	6,7	20	4,4	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 525 м	43	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	12,5	20	12	40	3,4	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 550 м	44	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	10	1,3	15,3	50	8,5	
Темнокантановая, суглинистая почва, 575 м	45	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	12,5	20	20	62	6,5	
Темнокантановая, суглинистая почва, 603 м	--	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	15,2	35	23	90	5	
Линия Б										
Солонец глубокоструктурный, суглинистый, 100 м	25	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,5	1	1,7	1	4,8	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 200 м	26	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,8	1,5	1,6	4	1,5	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 300 м	27	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	7,5	2	1,8	3,4	3,5	
Солонец обыкновенный, су- глинистый, 350 м	28	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	6,3	3	2	3,2	3,5	
Солонец глубокоструктурный, 400 м	29	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	10	2,6	2,6	8,5	5	
Солонец глубокоструктурный, 450 м	30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	7	5	3	11	4,4	
Солонец глубокоструктурный, 525 м	32	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	14,3	10	5	15	3	
Солонец глубокоструктурный, 550 м	33	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	12,5	11	5,3	19	3,2	
Солонец глубокоструктурный, 575 м	34	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	4	1	2,4	2,5	4	

Из табл. 6 видно, что содержание кобальта и меди почти равномерно распределяется на всем протяжении разведочных линий А и Б. Вместе с тем содержание никеля спачала возрастает, по мере приближения к

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

41

Таблица 6

Содержание Co, Ni и Cu в *Linosyris villosa* по разведочным линиям А и Б

Промежуточные разрезы <i>Linosyris villosa</i> (расстояние от почвенно-раз- реза № 22 на таббере, м)	№ пр из	Содержание в сух., %			Σ Σ	Σ Σ	Классы концентрации				
		Co	Ni	Cu			Co	Ni	Cu		
Линия А											
100	36	2,3·10 ⁻³	7,3·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²	3,2	1	10	10	1,6		
200	37	3,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	3,3	1	11	13	20		
300	38	1,8·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²	9,8·10 ⁻³	9	1,5	7,5	21	16		
350	39	2,7·10 ⁻³	2,1·10 ⁻²	1,3·10 ⁻²	8	1,6	11	30	21		
400	40	1,6·10 ⁻³	1,85·10 ⁻²	8,7·10 ⁻³	11,5	2,4	7	26,4	14,5		
450	41	2,0·10 ⁻³	2,1·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	10	1,4	8,3	30	20,5		
500	42	1,5·10 ⁻³	2,0·10 ⁻²	8,6·10 ⁻³	13,3	2,3	6,2	30	14,3		
515	43	2,1·10 ⁻³	2,3·10 ⁻²	1,1·10 ⁻²	11	2	9	33	18		
550	44	1,3·10 ⁻³	1,36·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²	11	1,4	6	20	16		
575	45	2,0·10 ⁻³	2,1·10 ⁻²	2,1·10 ⁻³	10,4	10	8,5	30	13,5		
600	--	1,2·10 ⁻³	1,8·10 ⁻²	8,7·10 ⁻³	15,7	20	5	26	14,5		
Линия Б											
100	25	1,6·10 ⁻³	6,3·10 ⁻³	8,4·10 ⁻³	4	4	7	9	14		
200	26	1,3·10 ⁻³	8,2·10 ⁻³	9,8·10 ⁻³	6	1	5,5	42	16		
300	27	1,7·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²	7,4·10 ⁻³	9,4	2	7	23	12		
350	28	1,4·10 ⁻³	2,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²	14,3	2	6	30	16		
400	29	1,3·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²	8,0·10 ⁻³	12,3	2	5,4	43	13		
450	30	1,65·10 ⁻³	1,4·10 ⁻²	1,1·10 ⁻²	8	1,3	7	20	18		
500	31	2,24·10 ⁻³	2,6·10 ⁻²	1,1·10 ⁻²	11,3	2,3	9	37	18		
525	32	1,8·10 ⁻³	2,0·10 ⁻²	9,4·10 ⁻³	11	2	7,5	30	15,6		
550	33	1,4·10 ⁻³	1,4·10 ⁻²	6,1·10 ⁻³	10,2	2,3	6	20	10		
575	34	2,3·10 ⁻³	1,87·10 ⁻²	9,0·10 ⁻³	8	2	9,5	27	15		
600	35	1,7·10 ⁻³	1,9·10 ⁻²	8,3·10 ⁻³	11	2,2	7	27	14		

рудному полю (№ проб 38, 39), а затем становится постоянным, колебаясь в довольно узких пределах.

При сравнении данных табл. 5 и 6 можно установить, что содержания кобальта и меди в почвах и зоне растений почти равны между собою. Однако концентрация никеля в зоне растений в шесть раз меньше, чем в почвах. Это свидетельствует о том, что растения лучше усваивают кобальт и медь и в меньшей мере никель, с чем, вероятно, связано отмеченное ранее патологическое влияние никеля, выразившееся в появлении эпидемических форм *Pulsatilla patens* (L.) Mill. и *Linosyris villosa* на почвах, обогащенных никелем. Для наглядного представления распределения никеля в почвах и растениях мы изобразили числовые данные в виде диаграмм. На рис. 4 по оси ординат отложены концентрации никеля в процентах, а по оси абсцисс — точки по профилю А, от почвенного разреза № 22 и далее к рудному полу с сохранением масштаба.

Из диаграмм рис. 4 видно, во-первых, что содержание никеля в зоне растений значительно ниже, чем в почвах, во-вторых, что почвы точнее отражают действительное наличие или близость никелевого месторождения. В этом нетрудно убедиться, сравнив полученные данные на схематической карте обследованной части месторождения, показанной на рис. 3.

На этой карте по линиям *A* и *B* нарисованы в соответствии масштабе в виде кружочков концентрации никеля в почвах и растениях. Содержание никеля в почвах дано в виде окружностей, а в зоне растений — в виде черных кружочков внутри окружностей. Из рассмотрения карты можно сделать заключение: растения менее реагентны на повышенные концентрации никеля, на что указывает монотонное распределение содержания никеля по профилям *A* и *B*. Одновременно здесь же можно видеть весьма интересное явление усиления или ослабления концентрации никеля в почве (большие и малые окружности) в зависимости от того, как близко мы находимся от границы месторождения. Кстати, на других месторождениях наблюдалась более четкая корреляция в содержании никеля в почвах и растениях, но об этом речь впереди.

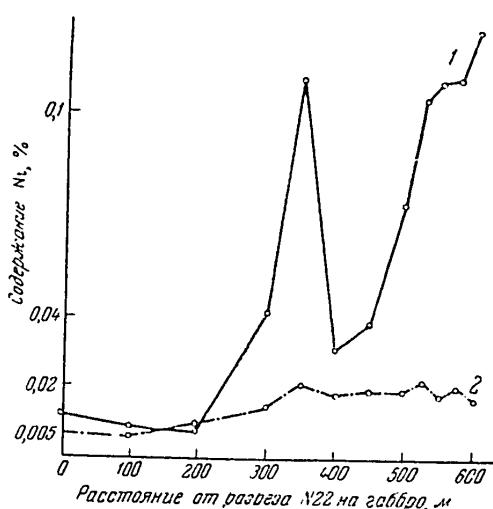


Рис. 4. Никель в почвах и растениях
1 — в почвах; 2 — в зоне растений

месторождения, с чем мы связывали наличие налипие дононитильное бурение подтверждено этот факт. Одновременно установлено, что глубина залегания руды, по крайней мере, если она не превышает 10—15 м, не отражается на содержании никеля в почве. Точно так же не влияет характер почв.

Вопросы корреляции химического состава между никелевыми рудами, прикрывающими породами, почвами и растениями потребовали более детальной проверки на ряде других месторождений, отличающихся между собой мощностями руд, глубиной залегания рудного тела, характером горных пород, отделяющих руды от дневной поверхности, гидрологическими условиями (уровень грунтовых вод, направление движения напорных вод) и т. д. Для правильного решения этих вопросов необходимо было во всем этом месторождении сопоставить биогеохимические профили с геологическими, т. е. наложить данные по содержанию, например, никеля, кобальта и меди в почвах и растениях, на геологическую карту никелевого месторождения со всеми данными, требующимися для этого случая. В качестве таких объектов были взяты два месторождения.

ПЕРВОЕ НИКЕЛЕВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

По своему характеру месторождение близко напоминает подробно описанное в настоящей статье. В связи с этим мы позволим себе перейти непосредственно к изложению конкретного материала.

Первое никелевое месторождение изучалось нами в 1949 и 1950 гг. В состав экспедиции, кроме меня, входили пыне покойная

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД 43

Н. В. Блоэр, А. Н. Макарова, геоботаник Э. Г. Фролова и животновод А. А. Голубов.

Для геохимических исследований были отобраны образцы почв и растений по всем разведочно-геологическим профилям месторождения у скважин и в промежутках между ними. Почвы отбирались с глубины от 0 до 12 см, т. е. самый поверхностный слой, наиболее обогащенный, как выясняется, тяжелыми металлами. Кроме того, были взяты почвенные разрезы до глубины свыше 2 м и более глубокие профили, вплоть до рудного гела. Изучение этих образцов позволило установить содержание никеля, кобальта и других элементов по всему биогеохимическому профилю, что вместе с анализом рудничных вод давало довольно ясную картину их распределения. Данные анализа уже в самом начале показывали достаточно хорошее соответствие между содержанием никеля в почвах и растениях и наличием никелевых руд. Отсутствие никелевой руды в той или иной точке всегда отличалось резким снижением содержания никеля в почве, хотя и несколько менее выраженным в растениях. Корреляция содержания никеля в почве в отношении отдельных элементов геологического профиля представлена на рис. 5.

На рисунке дан геологический профиль месторождения, секущий рудное поле с запада на восток. Более детальная характеристика анализа профилей в связи с корреляцией никеля в почвах и рудах будет приурочена дальше.

Из растений для анализов была выбрана *L. villosa*, довольно широко распространенная в южноуральских степях и хорошо знакомая нам по предыдущим исследованиям как растение, весьма реагентное на повышенное содержание никеля в почвах.

Изучаемаяплощадьраспространялась за пределы предполагаемых по геологическим данным границ месторождения, что позволило изучить распределение никеля в зависимости от ореола рассеяния рудного месторождения. Эти данные были изображены потом на карте в виде линий изоконцентраций никеля, кобальта и меди и составлены с геологической картой, показывающей известное простиранье никелевых руд. Чтобы представить полнее весь комплекс геохимических и биогеохимических явлений, были составлены почвенная и геоботанская карты.

Собранные образцы почв и растений после соответствующей подготовки, сушки, измельчения, сжигания и пр. исследовались полярографическим методом на содержание в них никеля, кобальта и меди. В некоторых образцах определялось содержание железа, марганца и хрома, что позволило найти характерные для данного случая соотношения элементов семейства железа. Полученные данные в количестве сотен определений распределялись следующим образом по содержанию никеля, кобальта и меди (табл. 7).

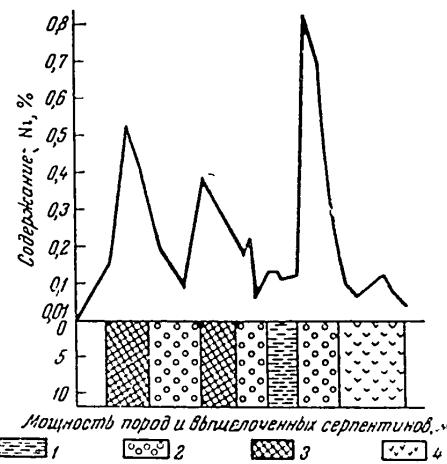


Рис. 5. Распределение никеля в почвах и связи с геологическим профилем (схема)
 1 — глины; 2 — охры, 3 — пиритониты;
 4 — вышелоченные серпентиниты

Данные табл. 7 показывают, что в абсолютном большинстве случаев, в 99 из 150, содержание никеля в почвах составляет от 0,1 до 0,5% (среднее $2,5 \cdot 10^{-1}\%$), это относится к центральной части первого месторождения. Около 50 случаев содержания никеля менее 0,1% относятся главным образом к северному и северо-восточному краю изученной площади, где месторождение выклинивается, подходя к пологе габбро (профили № 1—3).

Таблица 7

Относительное содержание Ni, Co и Cu в почвах месторождения

Содержание, %	Число случаев		
	Ni	Co	Cu
0,5	3	--	--
0,1—0,5	99	--	--
0,05—0,1	35	--	--
0,01—0,05	12	74	40
0,005—0,01	1	50	85
0,005	--	26	25

Концентрации никеля в почвах ниже 0,05% составляют характерный для Кемперсайского перidotитового массива клярковый фон, на котором довольно отчетливо выделяются ореоны рассеяния рудных никелевых месторождений. Содержание кобальта в почвах месторождения коррелируется с содержанием никеля, что особенно наглядно отражено в табл. 8. Из данных этой таблицы следует, что в пробах, особенно богатых никелем, отношение Ni : Co несколько увеличивается, и наоборот, где меньше никеля, там, как правило, отношение ниже. В среднем же отношение Ni : Co, как уже отмечалось, близко к 15. В почвах, взятых за контурами месторождения (профиль № 3, скважина 9), отношение Ni : Co обычно ниже 10. Характерно, что у никеля и меди наблюдается та же закономерность, но выражена она менее четко.

В табл. 8 показаны также клярки концентрации никеля, кобальта и меди. Эти величины, приведенные к целым числам, наглядно показывают, каковы максимумы и минимумы никеля в почвах, что может быть использовано в качестве средства для оконтуривания месторождения.

Анализы *L. villosa*, взятой из тех же точек, что и почвы, выявляют закономерности в распределении никеля, кобальта и меди в растениях в зависимости от содержания этих элементов в почвах и рудах.

Некоторая часть этих данных помещена в табл. 9.

Среднее содержание никеля в растении *L. villosa*, собранном над никелевым месторождением, приближается к $3,0 \cdot 10^{-2}\%$, кобальта — $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ и меди — $1,5 \cdot 10^{-2}\%$, что соответствует соотношению Ni : Co — 12, а Ni : Cu — 2. Эти величины достаточно хорошо совпадают с теми, которые были получены при анализе *L. villosa* с другого месторождения, что указывает на некоторую закономерность и постоянство в распределении никеля, кобальта и меди в растениях. Характерная особенность полученных данных — почти полное совпадение в содержании меди в почвах и растениях, что не наблюдается в отношении никеля и кобальта. Как правило, содержание никеля и кобальта в золе *L. villosa* в 10—15 раз ниже, чем в почве, с которой было собрано растение. Несмотря на это, наблюдается

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

45

Таблица 8
Содержание и соотношение Ni, Co и Cu в почвах первого никелевого месторождения

Почва	Содержание в сухой почве, %						Кларк концентрации*			
	Число проб на прб		Co	Ni	Cu	Σ	Σ	Co	Ni	
	нр	нр								
Капитановая, суглинистая, солонцеватая .	1	237	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	14	15	7	24	3
Капитановая, обожренная .	2	48	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	14	15	10	37	5
То же	2	415	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	24	22	17	100	10
" "	3	31	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	16	29	16	65	5
" "	3	7	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	15	28	26	105	8
" "	3	9	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	8	62	3,7	8	3
" "	4	50	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	21	35	20	145	9
" "	4	12	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	9	7	13	27	8
" "	5	55	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	15	20	43	155	16
" "	5	57	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	16	21	22	90	9
Капитановая, солонцеватая .	6	29	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	9	8	9,6	47	4
Сильно обожренная .	6	29	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	16	20	12	50	5
Темно-капитановая . .	7	34	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	14	10	8,5	30	6
Капитановая, обожренная .	8	70	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	22	26	21	102	9
Темно-капитановая . .	8	64	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	13	16	9	30	4
Капитановая, суглинистая . .	8	71	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	26	22	15	100	9
Темно-капитановая . .	10	140	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	15	22	15	57	5
Сильно обожренная . .	15	131	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	16	17	18	75	5

* Среднее содержание Ni в почвах $3,0 \cdot 10^{-2}\%$, Co = $1,0 \cdot 10^{-2}\%$, Cu = $2,9 \cdot 10^{-2}\%$

довольно четкая корреляция в распределении никеля и кобальта между почвами и растениями, что достаточно хорошо отражено в соответствующих диаграммах на рис. 6. Следовательно, растения в такой же мере, как и почвы (для данных условий), могут быть использованы при поисках никелевых и кобальтовых месторождений. С этой стороны можно также воспользоваться «карками концентраций».

Кларк концентрации меди в золе *L. villosa* в среднем равен 10, т. е. совершенно такой же, как в почвах, что, как мы видим дальше, объясняется большой подвижностью меди в почвах и в связи с этим ее легкой усвоенностью растениями.

Пример с медью показывает, что существуют и такие химические элементы, которые весьма энергично вступают в биогеохимический цикл; это новышает чувствительность поискового метода по анализу золы растений. Аналогичным образом ведут себя (помимо меди) хром, молибден, возможно, цинк, свинец и другие элементы. Никель, кобальт, железо и марганец прочно фиксируются почвенным поглощающим комплексом стенных черноземных, каштановых и других почв. Они менее подвижны и в меньшей степени захватываются растениями. Вследствие меньшей миграционной способности никеля и кобальта в почвенном покрове происходит постепенное накопление их в верхнем гумусовом слое, который, как мы убедимся еще на ряде примеров, коррелируется с содержанием этих элементов в никелевых силикатных рудах. Значительное накопление никеля и кобальта в почвах позволяет использовать последние при поисках и разведке более

Таблица 9
Содержание и соотношение Ni, Co и Cu в *Linosyris villosa* первого месторождения

Место отбора пробы	Содержание в золе, %			Σ	Σ	Кларк концентрации *		
	Co	Ni	Cu			Co	Ni	Cu
профиль	секунда							
10	1417	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	12	2	10	9
10	1417a	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	10	3	8	4
6	1411a	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	13	3	12	7
3	1419a	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	11	1,6	9	10
4	15	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	4	0,5	7	8
4	152	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4	1	6	21
11	82a	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	6	1,5	11	23
4	421	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	16	3	10	53
1	399	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	12	2,3	3,5	37
4	422	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	15	2,3	3	17
7	191	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	15	4,5	15	77
15	137	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	12	5,5	20	87
15	139	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	16,6	5	13	8
15	140	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10	4	18	64
15	141	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	8,5	2	17	40
15	142	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10	1,3	9	30
15	144	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	8	1	10	26
15	146	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	6	4,7	20	37
15	148	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	6,6	2,6	19	40

* Среднее содержание Ni в золе растений $7,0 \cdot 10^{-4}\%$, Co — $2,4 \cdot 10^{-4}\%$, Cu — $1,4 \cdot 10^{-3}\%$.

эффективно, чем растения, в особенности в случае применения специальной поисковой автомашины. В связи с этим в дальнейшем мы уделяем главное внимание результатам, полученным при изучении почв никелевых месторождений Южного Урала.

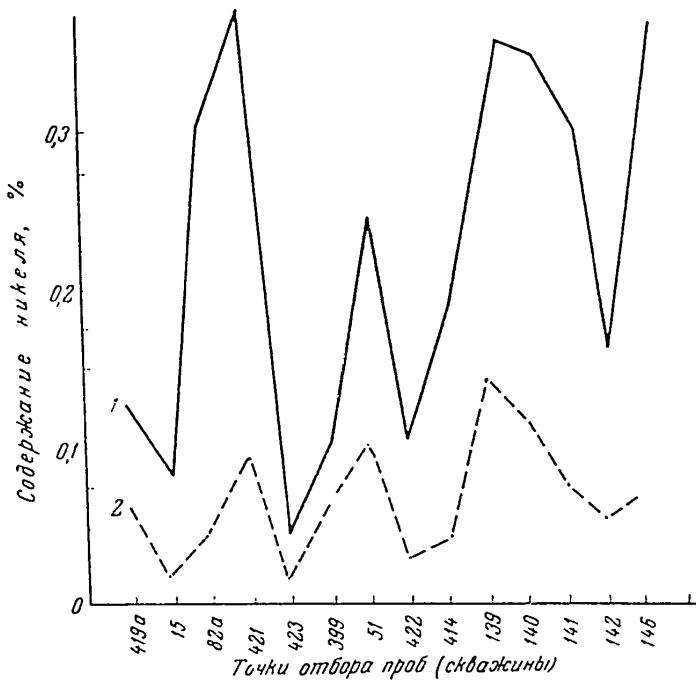
Значительное число проб почв первого месторождения, исследованных на содержание никеля, кобальта и меди, позволило представить довольно ясную картину распределения их на поверхности, т. е. определить их топографию и нанести на карту в виде линий изоконцентраций. На прилагаемой схеме месторождения точки отбора проб, находящиеся друг от друга на расстоянии 50 и 25 м, были соединены изолиниями в зависимости от концентрации никеля, кобальта и меди. Для этой цели пришлось построить три схемы, отдельно для каждого из этих элементов.

На первой карте (рис. 7) представлено распределение никеля. Максимальные содержания никеля в почвах от 0,1 до 0,5% и выше достаточно хорошо укладываются на площади, ограниченной контуром рудного поля, найденного на основании глубокого и мелкого бурения. Центральная часть месторождения выделяется на схеме наиболее высоким содержанием никеля — от 0,5% и выше. Эти площади заштрихованы на схеме квадратной штриховкой. Северный край месторождения ограничен изолинией (от 0,05 до 0,1%) с низким содержанием никеля, что на схеме показано горизонтальной штриховкой. Эта зона соответствует белым никелем рудам, переходящим в слабо пиритонитизированные выщелоченные серпентиниты.

Северо-восточная и восточная стороны месторождения менее четко обиваются изолинией с максимальным содержанием никеля в почве. Изолинии очень часто выходят за контур месторождения. Объясняется это тем,

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

47

Рис. 6. Корреляция Ni в почвах и растениях *Linosyris villosa* L.

1 — в почвах; 2 — в растениях (при нанесении на график содержание Ni в растениях увеличено вдвое)

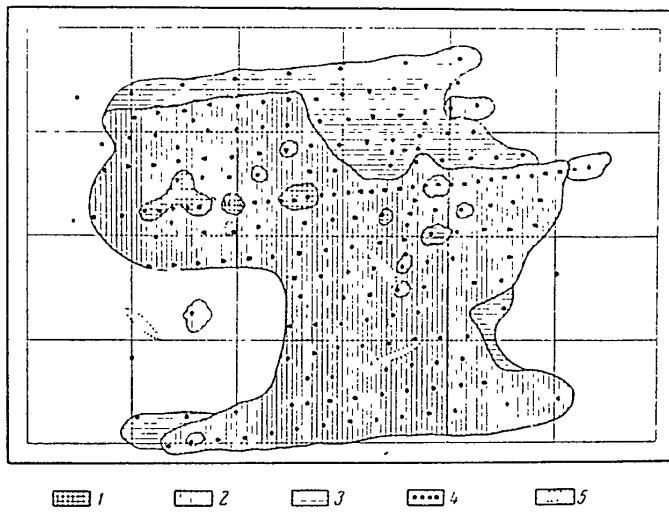


Рис. 7. Никель в почвах (схема)

1 — Ni > 0,5%; 2 — Ni от 0,1 до 0,5%; 3 — Ni < 0,1%;
4 — скважины (точки отбора проб); 5 — диабазовые дайки

что на сегодня граница месторождения не определена точно. В дальнейшем разведка она, очевидно, будет сдвинута за пределы имеющегося рудного контура и примет более извилистую форму, характерную для подобного рода месторождений.

В ряде мест за недостатком данных изолиния с повышенным содержанием никеля примыкает к области с самым низким содержанием — менее 0,05%, являющейся фоном рассеяния (белое поле). Южная часть площасти, ограниченной изолинией с содержанием 0,4—0,5% никеля, достаточно хорошо согласуется с контуром месторождения.

Обозначенные участки с повышенным или пониженным содержанием никеля в почве довольно точно отображают объективные условия, т. е. наличие или отсутствие богатых руд.

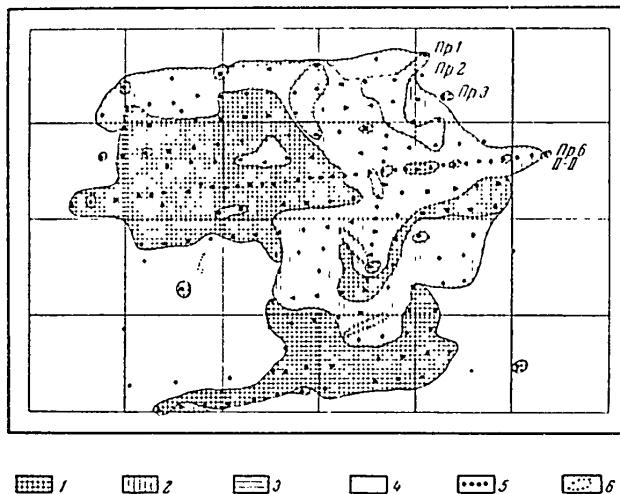


Рис. 8. Кобальт в почвах (схема)

1 — Co от 0,01 до 0,05%; 2 — Co от 0,005 до 0,001%; 3 — Co < 0,005;
4 — фон, 5 — скважины (точки отбора проб), 6 — шабазовые
дайлы

Сопоставляя распределение никеля в почвах и рудах, а также учитывая геологию подстилающей рудной залежи, можно обнаружить ряд закономерностей, которые влияют на накопление никеля в почвах. Особенно резко сказываются на накоплении никеля в почве содержание его в руде и мощность рудного слоя. Далее можно заметить, что при одинаковом содержании никеля в руде в почвах его несколько меньше, если глубина залегания в одном месте отличается от глубины в другом выше, чем на 10 м. Из всех данных по месторождениям мы не смогли установить влияния характера вскрытых пород. Может быть это объясняется их небольшой мощностью и достаточно хорошей проницаемостью (суглиники, рыхлые охры, понтронитизированные серпентиниты). Влияния гидрогеологических условий на этих двух примерах не удалось обнаружить, так как и в том и в другом случае грунтовые воды находятся ниже руд и, следовательно, миграция никеля в почве происходит примерно при равных условиях. Не было также замечено изменений в содержании никеля в зависимости от характера почв (каштановые, темнокаштановые, засоленные), что легко удалось доказать простым надложением почвенной карты месторождения, составленной А. П. Макаровой на известную уже нам карту изоконцентраций никеля в почвах. Становится очевидным, что главной причиной накопления никеля в почвах являются никелевые руды. Таким образом, тонографию и качество этих руд можно предсказать на основании количественных определений никеля в почвах. Следовательно, при комплексном изучении того или иного района почвенно-флористический метод может облегчить

или частично заменить довольно трудоемкие горно-поисковые работы на никель.

Мы уже отмечали, что кобальт в своем распределении в почвах никелевых месторождений нередко коррелируется с никелем. Тем не менее при изучении карты изоконцентраций кобальта (рис. 8) можно заметить, что кобальт не достаточно строго следует никелю, в особенности при средних и низких содержаниях этих элементов. В распределении кобальта наблюдается более причудливая картина. Нередко высокие и средние концентрации кобальта перемежаются. Замечено, что максимальные содержания

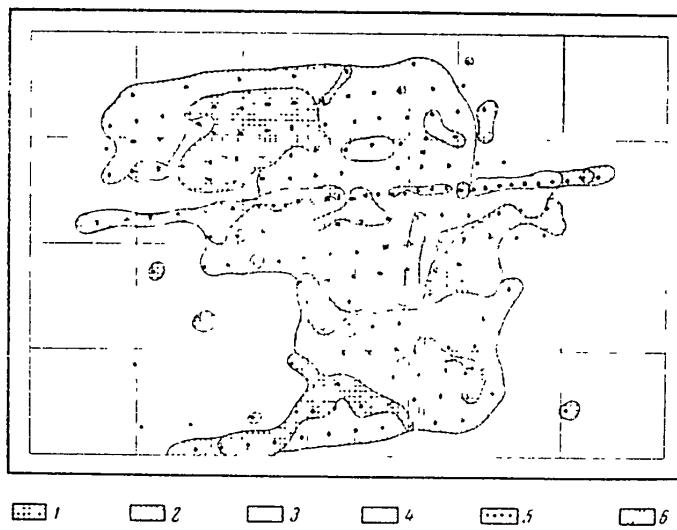


Рис. 9. Медь в почвах (схема)

1 — Cu от 0,01 до 0,05%; 2 — Cu от 0,005 до 0,01%; 3 — Cu < 0,005%;
4 — фон; 5 — скважины (точки отбора проб); 6 — диабазовые дайки

кобальта наблюдаются в обогащенных каштановых почвах, приуроченных к выходам на поверхность охр, а минимальные и средние — к комплексу каштановых почв. Все это становится более понятным при сравнении карты изоконцентраций кобальта в почвах с почвенной картой месторождения.

В распределении меди наблюдается одна очень интересная особенность, состоящая в том, что максимальное содержание меди в почвах соответствует минимальным количествам никеля и наоборот. С этой стороны показателен профиль № 6. При сличении карты изоконцентраций меди (рис. 9) и никеля по профилю № 6 можно заметить, что точки, особенно богатые никелем, отличаются минимальным содержанием меди. В большинстве случаев медь (как и кобальт) накапливается в охристых почвах, хотя имеется ряд исключений. Особенно мало меди по балочкам, где ее содержание в известной мере характеризует рельеф месторождения.

Кратко резюмируя данные распределения никеля, кобальта и меди в почвах первого месторождения, повторяем, что: 1) содержание никеля достаточно хорошо коррелируется с содержанием в никелевых рудах; 2) аналогичная корреляция в содержании кобальта иногда нарушается в охристых почвах, где его значительно больше; 3) поведение меди в зоне месторождения независимо от нахождения богатых никелевых руд и определяется характером вскрытых пород и условиями рельефа. Для определения условий миграции никеля по вертикальному профилю почв

⁴ Труды Биогеохимической лаборатории, т X

и подпочв было взято несколько почвенных разрезов, на основании которых изучалось распределение никеля по отдельным горизонтам. Для характеристики полученных результатов приводим некоторые данные по одному из таких разрезов (табл. 10).

Таблица 10

Распределение Ni, Co и Cu в почвенно-геологическом разрезе

Глубина разреза, см	Co	Ni	Cu	Ni / Co	Ni / Cu
		%			
0—20	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	17	10
50—80	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	18	14
80—110	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	24	12
110—170	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	34	10
170—200	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	34	12
200—230	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	50	13

Важнейшей особенностью как этого, так и других аналогичных разрезов по месторождениям спиринкитного никеля является резкое повышение содержания никеля, кобальта и меди в самом верхнем горизонте почвы от 0 до 20 см. Далее вниз по разрезу концентрация никеля заметно уменьшается и на известном горизонте, в зависимости от глубины залегания руды, снова начинает возрастать. Чтобы наглядно представить изменения содержания никеля по вертикальному профилю, мы выразили его графически на рис. 10.

Снижение содержания никеля в промежуточном почвенном горизонте и повышение на двух противоположных полюсах нагляднейшим образом характеризует способ концентрации никеля в почве именно за счет капиллярного поднятия растворов, содержащих никель. Миграция кобальта повторяет кривую никеля, хотя менее четко. Медь имеет своей особенностью более равномерное распределение по профилю.

Последним вопросом, неясным для нас, оставались формы соединений никеля, кобальта и меди и их относительная подвижность. Для выяснения этого вопроса мы воспользовались фракционным минералогическим анализом почв и исследованием подвижных компонентов, переходящих в различные растворители, например, воду, 2%-ную HCl, 5%-ную NH₄Cl. Изучение почвенных минералогических фракций — песчано-глинистой и тяжелой показало, что весь никель, кобальт и медь связаны с песчано-глинистым комплексом и практически полностью переходят в раствор при обработке горячей крепкой HCl в присутствии HNO₃. Более интересные данные получились при обработке почв нейтральными слабокислыми растворами.

Техника извлечения очень проста. Навеску 10 г почвы смачивали 50 мл одного из названных растворов и после одного часа стояния взбалтывали в течение часа в эrlenmeyровской колбочке с притертой пробкой. Раствор отфильтровывали и исследовали на содержание никеля, кобальта и меди полярографическим методом. Результаты исследований приведены в табл. 11.

Данные таблицы целиком подтверждают ранее сделанный вывод о постепенном нарастании содержания никеля, кобальта и меди по мере приближения к верхнему горизонту почвы A₁. Однако стройность этой картины

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОСЛОВ МЕСТОРОДЖЕНИЙ РУД

51

распределения элементов заметно нарушается в соответствующих растворимых фракциях подвижных форм элементов. Поражают ничтожные количества никеля, извлекаемые водой, приближающиеся к 0,01% от общего содержания в почве. Это указывает на то, что никель довольно прочно удерживается в почве и мало вымывается метеорными водами, что способствует его концентрации в почвах, несмотря на весьма медленное его поступление снизу. Растворимая часть меди и кобальта значительно выше и превосходит никель почти в десять раз, что говорит о большей подвижности этих элементов в условиях почвы. Этим объясняется некоторое выравнивание их содержания с никелем в почвенных растворах и зоне растений.

Воднорастворимые соединения никеля, кобальта и меди в почвах — хлориды, сульфаты и бикарбонаты. Содержание этих компонентов в водной фракции невелико и примерно равное. Более значительная часть никеля, кобальта и меди (20% в горизонте А и около 50% в

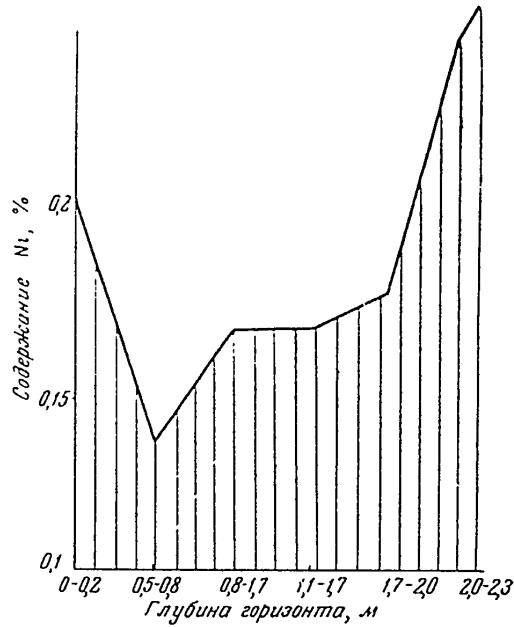


Рис. 10. Распределение никеля в почвенно-геологическом профиле

Таблица 11

Распределение растворимых Ni, Co и Cu по горизонтам почв

Характер материала	Горизонт и его глубина, см	Co	Ni	Cu	Ni : Co	Ni : Cu
		%	%	%		
Почва темноокраинованная, суглинистая, разрез 44	A 0-17	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	45,2	32
	B 17-34	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	12,5	22
	C 34-50	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	20	22
Водная вытяжка	A 0-17	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,32
	B 17-34	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,42	0,41
	C 34-50	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,42	0,42
Вытяжка 2%-ной HCl	A 0-17	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	17	25
	B 17-34	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	27,5	37

4*

№

Д. Н. МАЛЮГА

горизонте В) извлекается слабой кислотой. Наличие карбонатов в горизонте В (горизонт пескания с 30 см) вполне объясняет переход тяжелых металлов в кислый раствор. Что касается горизонта А, не содержащего карбонатов, то здесь источником подвижных соединений могут быть лишь ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и других элементов, сорбированных на поверхности коллоидов и освобождающихся путем обменных реакций с сильными электролитами.

Основной формой нахождения никеля, кобальта и меди в верхнем гумусовом горизонте А, принятом нами в качестве главного индикатора ореолов рассеяния рудных месторождений, являются соединения с органическими веществами (гуматы). Для никеля не исключена возможность входления в решетки силикатов переменного состава (монтмориллониты, галуазиты), в которых он замещает ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} .

ДРУГИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЕМПЕРСАЙСКОГО НИКЕЛЕВОГО РАЙОНА

Для получения возможно большего материала для сравнений нами были изучены дополнительно некоторые месторождения и несколько перспективных площадей. Обширное изощадное распространение никелевых руд аклюбийского типа не позволило обследовать эти месторождения в такой же степени подробно. Здесь мы ограничились лишь изучением почв и растений по одному или двум наиболее характерным для данного месторождения профилям. Здесь исследовались только почвы. Отбор образцов производился, как и ранее, у скважин через каждые 50 м. Результаты анализа приведены в табл. 12.

Таблица 12

Содержание Ni, Co, Cu в каштановых суглинистых почвах второго никелевого месторождения

Место отбора проб (скважина)	Содержание в сухой почве, %			Ni : Co	Ni : Cu	Кларк концентрации		
	Co	Ni	Cu			Co	Ni	Cu
413	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	21	16	23	125	16
414	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	45	47	33	423	44
415	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	6,5	10	20	33	7
416	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	15	20	8	30	3
417	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5	6	16	48	6
418а	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	10	20	18	45	5
419	—	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	—	8	—	15	4
420	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	20	40	26	425	6
421	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	10	30	33	90	6
423	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	9	13	14	33	5
424	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	6,0	12	20	30	5
425	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	7,5	7,2	10	18	5
426	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	23	11	5	28	5
427	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	10	9,3	9	23	5
428	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	12	5	4	43	5
429	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	10	8	7	46	4
528	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	5,5	15,7	20	28	4

Максимальное содержание никеля в почвах 0,5, 0,49 и 0,35% было получено в точках, взятых у скважин 413, 414, 420 и 421. Эти точки соот-

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

53

ветствуют наиболее высоким концентрациям никеля в руде. Безрудные скважины 417, 419, 428 и 429 отличаются самым низким содержанием никеля в почвах, в среднем равным $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ %}$.

Характер накопления кобальта и меди и их соотношение с никелем целиком соответствуют сказанному ранее.

Закономерности в концентрации никеля в почвах второго никелевого месторождения в зависимости от степени оруденения были выражены графически, причем максимумы и минимумы на кривых, соответствующих почвам и рудам, совпадали. Таким образом, несмотря на некоторую географическую удаленность месторождений друг от друга, наблюдалась довольно устойчивое состояние корреляции между почвами и рудами. Этот факт линий раз подтверждает возможность индикации рудных месторождений никеля по содержанию и соотношению с другими элементами. За это говорят и некоторые негативные данные. Так, например, установленное нами весьма низкое содержание и монотонное распределение никеля (кобальта и меди) в почвах на двух изученных «перспективных» площадях указывало на отсутствие промышленных руд, что и было подтверждено бурением летом 1950 г.

ХРОМИТОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Месторождение относится к богатому хромитовому району «Донское» на Южном Урале. Происхождение хромитовых руд связано с наличием здесь богатых хромом дунитовых серпентинитов, почти на всей площади прикрытых слоем мезозойских отложений и нацело превращенных в дреесву. Мезозойские осадочные образования (суглиники, глины) и выпеченные серпентиниты являются вмещающей толщей мощных блоков плотного почти неизмененного хромита. Месторождение имеет поверхность гладкую поверхность. Сплошной покров каштановых почв прочно закреплен корыльно-тичаковой растительностью. Благодаря высокому уровню грунтовых вод (в среднем около 20 м от поверхности) большая часть промышенной рудной толщи находится в зоне циркуляции подземных вод. Во многих местах блоки хромита поднимаются в виде островов выше грунтовых вод и передко подходят ближе к поверхности. Изучение глубин залегания рудного тела в зависимости от уровня грунтовых вод позволяет объяснить известное инвертирование содержания хрома в зоне растений, относящихся к тем участкам месторождения, в которых руды находятся ниже уровня вод.

Изучение хромитового месторождения почвенно-флористическим методом проводилось точно так же, как на никелевых месторождениях. Образцы почв и растений отбирались по существующей прямоугольной сетке у буровых скважин и шурfov, пройденных на месторождении. У каждой скважины (шурфа) отбирался образец почвы с горизонта А от 0 до 10 см и проба растения, в большинстве случаев ковыля (*Stipa sp.*). Кроме того, часть образцов была отобрана на продолжении геологических профилей за пределами рудного контура, чтобы иметь возможность сравнить содержание хрома над месторождением и вне его. Свыше 200 образцов почв и растений исследовали на содержание хрома двумя методами: колориметрическим и спектральным (Беляев и Павленко, 1954). Чтобы не обременять работы большим количеством цифр, мы иллюстрируем полученные результаты одной небольшой таблицей, которая достаточно хорошо характеризует весь числовой материал (табл. 13).

Из таблицы видно, что содержание хрома в почвах и зоне растений хромитового месторождения примерно одинаково и колеблется около средней

Таблица 13

Содержание Cr в почвах и растениях хромитового месторождения
 (по данным Ю. Н. Беляева и Л. Н. Навленко)

№ профиля	№ шурфа (ш.) или скважины (с.)	Содержание хрома в почве %	Содержание хрома в растениях	Характер и мощность вскрыши, м	
				мезазольстеские отложения	рудничные изоконцентрические серпентиниты
0	ш. 26	4,2·10 ⁻¹	0,6·10 ⁻²	7	-
	ш. 93	1,3·10 ⁻¹	7,1·10 ⁻²	7	-
1	ш. 25	5,0·10 ⁻²	9,0·10 ⁻²	6	-
	ш. 44	5,0·10 ⁻²	7,2·10 ⁻²	6	-
2	с. 31	5,5·10 ⁻²	6,0·10 ⁻²	6	6
	с. 29	7,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻²	8	12
3	ш. 6	5,0·10 ⁻²	9,0·10 ⁻²	10	-
	ш. 31	1,0·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻²	5	-
4	с. 16	1,0·10 ⁻¹	8,5·10 ⁻²	7	-
	с. 22	1,0·10 ⁻¹	2,5·10 ⁻²	7	-
5	с. 11	2,0·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	5	18
	с. 4	4,5·10 ⁻²	8,5·10 ⁻²	8	-
6	с. 79	6,2·10 ⁻²	2,3·10 ⁻²	6	-
	с. 4	1,5·10 ⁻¹	4,0·10 ⁻²	5	9
7	с. 42	4,5·10 ⁻²	9,0·10 ⁻²	3	19
	с. 20	1,0·10 ⁻¹	2,0·10 ⁻²	6	3
8	ш. 16	2,4·10 ⁻²	9,0·10 ⁻²	5	28
	с. 30	1,2·10 ⁻¹	Слабые следы	5	20
9	с. 46	1,2·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻²	4	14
10	с. 45	1,0·10 ⁻¹	3,3·10 ⁻²	2	47
11	с. 52 (ш. 43)	1,2·10 ⁻¹	3,5·10 ⁻²	3	35
12	с. 82	8,2·10 ⁻²	7,4·10 ⁻²	4	56

величины, близкой к $1,0 \cdot 10^{-1}\%$. Пытаясь охарактеризовать особенности в распределении хрома в почве, в связи с характером и мощностью вскрытых пород или «объемом» рудной толщи, мы пришли к выводу, что в содержании хрома в почвах нет прямой зависимости от этих факторов. Исключение может быть только, если руда находится в непосредственной близости от поверхности. Так, хорошо коррелируются точки у скважин 35, 37 (профиль 7), 18, 20 (профиль 6) и весь профиль 3 (рис. 11). В этих случаях содержание хрома в почве заметно возрастает. По остальным профилям корреляция или полностью отсутствует или очень часто нарушается и, следовательно, границы рудной толщи невозможно оконтурить при помощи линий изоконцентраций хрома. Вместе с тем точки за пределами рудного поля оказались небогаты хромом (скважины 57, 66, профиль 9 и др.).

Все сказанное отражено на приведенной схеме изоконцентраций хрома в почвах (рис. 11). На схеме видны отдельные островки и целые поля с высоким содержанием хрома (квадратная штриховка). Они попадают почти полностью в контуры месторождения и, таким образом, могут указывать на наличие хромитовых руд, но все же не определяют точно топографию их залегания.

Нами был построен геологический профиль, где, помимо геологических данных, нанесены в виде кривой концентрации хрома в почве. Оказалось, что максимумы хрома не попадают на рудные участки и как бы смешены, а почвы с малым или средним содержанием хрома часто придвижуты к руд-

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

55

ным блокам. Пытаясь объяснить причину такого несоответствия в распределении хрома в почвах над рудным месторождением, мы произвели микроскопическое изучение отдельных минералогических составляющих почвы. Было установлено, что главная масса хрома, входящего в состав почвы, находится в виде неизмененного хромита, подвижная же часть, переходящая в 2% НСl, составляет лишь около 10%, а в воду — еще меньше. Объяснить смещение максимумов хрома можно только механическим перемещением устойчивых зерен хромита в верхнем слое почвы.

Незначительный процент хрома, находящегося в подвижном состоянии, все же оказывается в поглощении хрома растениями. В своей жизнедеятельности растения используют только ту часть хрома, которая находится в легко усвояемой форме, т. е. в виде растворимых или растворенных хромовокислых солей. Эти растворы легко мигрируют из нижних рудных горизонтов. Рудничные воды содержат около $1.0 \cdot 10^{-6}$ % хрома. Эти-то количества в основном и определяют подвижной хром в почве, используемый растениями.

Аналогично почвой мы составили схему изоконцентраций хрома в растениях (рис. 12). При сопоставлении тонографии распределения хрома в растениях с геологическими данными можно заметить довольно четкую корреляцию максимумов хрома в растениях. Характерно, что растения показывают повышенную реакцию на хром даже в тех точках, где руда находится ниже уровня грунтовых вод. Это свидетельствует о том, что в зоне хромитового месторождения существуют застойные воды, имеющие постоянную связь с поверхностью, осуществляющую капиллярно.

Вся южная и юго-восточная часть месторождения с первого по пятый профиль, где руда подходит ближе к поверхности (до глубины 10—15 м), характеризуется резко повышенным содержанием хрома в растениях, в среднем от 0,08 до 0,2%, что значительно превосходит даже концентрацию никеля и кобальта в растениях над никелевыми месторождениями. Почти все пробы, взятые у окраины и вообще вне рудного поля, показывают, как правило, малые концентрации хрома в зоне растений, поридка

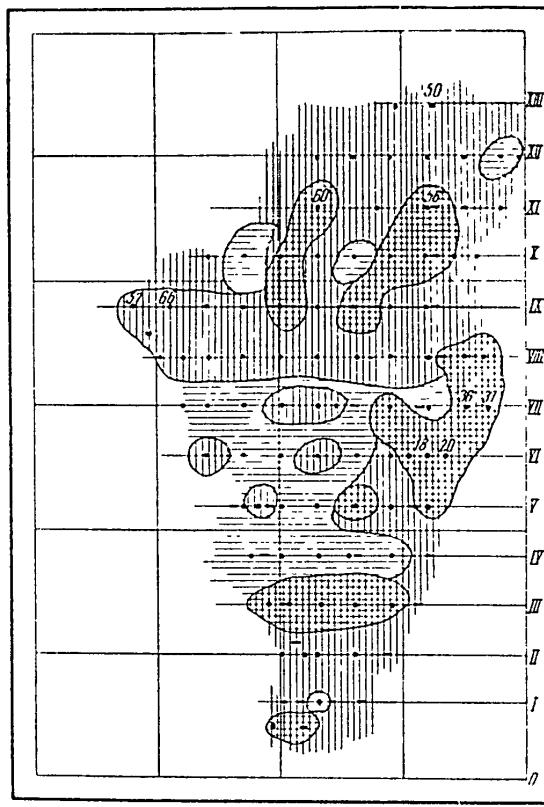


Рис. 11. Хром в почвах (схема)

1 — Cr от 0,1 до 0,15%; 2 — Cr от 0,05 до 0,1%; 3 — Cr от 0,01 до 0,05%; 4 — фон; 5 — геологические профили; 6 — скважины и шурфы (точки отбора проб)

0,01%. Эти концентрации, очевидно, составляют общий фон рассеяния хрома для всей области распространения перidotитового массива. Аналогичные количества хрома были найдены в зоне растений, собранных над никелевыми месторождениями.

На основании изложенного мы приходим к заключению, что почвы над хромитовыми месторождениями обогащены хромом главным образом за счет неизмененного хромита.

На этом основании минералогический и химический анализ почвы, безусловно, может указывать на присутствие хромитового месторождения без относительно точной его топографии.

Анализ золы растений и нахождение данных по хруму на схему линий изоконцентраций могут не только указывать на присутствие месторождения, но и довольно точно определить его границы.

МЕДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКР-УЗЕК И ЮЖНЫЙ ЮЛУК В РАЙОНЕ СИБАЯ

Месторождения первичных медно-колчедановых руд частично или полностью изменены в карбонаты, которые встречаются в виде вклюений в сланцах и представляют довольно богатую руду (до 4% меди).

В этом районе пами не производились систематические сборы материалов, поэтому мы вынуждены ограничиться рассмотрением лишь нескольких примеров концентрации меди в почвах и почвенных образцах, собранных

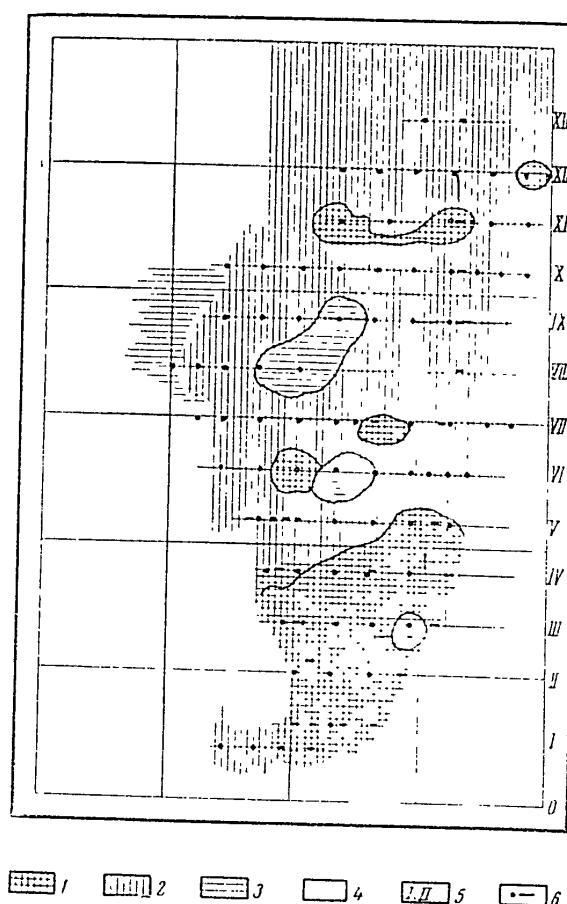


Рис. 12. Хром в растениях (схема)
 1 — Cr от 0,05 до 0,1%; 2 — Cr от 0,01 до 0,05%,
 3 — Cr < 0,01%; 4 — фон, 5 — геологические профили,
 6 — скважины и шурфы (точки отбора проб)

растениях на более или менее случайных образцах, собранных А. А. Дробковым.

Рудники в Сибасе находятся значительно севернее никелевых рудников и, следовательно, в других физико-географических и биогеохимических условиях. Здесь степная зона очень часто сменяется лесом (Южный Юлук), что влечет изменения в почвообразовательных условиях, образование подзолов и т. д. В связи с этим более сложным характером почвенных условий наши выводы по распределению меди в районе отмеченных месторождений следует рассматривать как предварительные. Часть материалов мы приводим в табл. 14.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

37

Таблица 1
Содержание Cu в почвах медистых месторождений

Происхождение почвы	Глубина гори- зонта, см	Содержание Cu в суль- фатном почве, ‰	Кларк концентрации
Южный Юлук, точка 4 рудная	0—10	$7,0 \cdot 10^{-2}$	35
То же	10—30	$1,3 \cdot 10^{-1}$	65
Южный Юлук, точка 6	20—40	$1,2 \cdot 10^{-2}$	60
Южный Юлук, точка 5, глубина залегания руды 60 м	0—30	$6,2 \cdot 10^{-3}$	3
То же	30—45	$5,0 \cdot 10^{-3}$	3
Южный Юлук, точка 7, безрудная	20—40	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1
Южный Юлук, точка 8, безрудная	0—15	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1
Южный Юлук, точка 4, цинковое месторожде- ние	0—20	$5,0 \cdot 10^{-3}$	3
Бакр-Узек, рудная	0—25	$3,1 \cdot 10^{-2}$	15
То же	25—45	$8,0 \cdot 10^{-3}$	4
Бакр-Узек, точка 1, рудная	0—20	$1,4 \cdot 10^{-2}$	70

Уже на основании этих немногочисленных данных можно видеть, что содержание меди в почвах над рудными зонами совершенно явно увеличивается, бывая иногда в десятки раз выше исчесенного кларка. Безрудные точки оказались бедны медью (кларк концентрации 1—3). В точке, где руда залегает на 60 м ниже почвенного слоя, обнаружено некоторое увеличение содержания меди (кларк концентрации равен 3). Следовательно, существует довольно явственное коррелирование в содержании меди между почвами и медистыми рудами. В отличие от стенных почв, где меди в верхнем горизонте больше, чем в лежащих ниже (Бакр-Узек, точка у шахты), в подзолистых почвах нижние горизонты более обогащены,— явление, которое следует учитывать при поисках медистых месторождений.

Растения у рудных точек оказались, как правило, обогащены медью, особенно на выходах рудных жил. Содержание меди в золе достигает таких же величин, как в почвах, т. е. около $1,0 \cdot 10^{-2}\%$.

ВЫВОДЫ

В работе изложен опыт применения биогеохимических поисковых методов на никелевых и других рудных месторождениях Южного Урала. Была сделана также попытка обосновать возможность применения почвенно-флористического метода в геологических поисковых работах. Решению этой задачи способствовали специфические условия изученного района, представляющего собой провинцию, резко обогащенную тяжелыми металлами.

Широкое площадное простирание никелевых и хромовых месторождений и их близкое расположение от поверхности позволило проследить условия миграции химических элементов в биогеохимическом профиле: руда — грунтовые воды — почва — растения. Было установлено существование корреляции между содержанием металлов в рудах, почвах и растениях. На этом основании удавалось путем нанесения на карту линий изоконцентраций никеля, хрома и почвах (и растениях) оконтуривать

ореолы рассеяния рудных залежей и наметить предварительные границы месторождения.

На многочисленных примерах показано, что соотношение Ni : Co в почвах и растениях над никелевыми месторождениями, равное 10—20, в отличие от обычного (4), важный поисковый признак на никелевые руды.

Выяснено влияние физико-географических, геологических и геоморфологических условий на накопление и распределение никеля, кобальта и других элементов семейства в почвах и растениях над рудными месторождениями. В частности, было установлено значение климатического фактора. В черноземных и капитановых степных почвах накопление никеля и кобальта происходит в самой верхней части горизонта А, в подзолах лесной зоны — ближе к рудной толще. Поэтому в первом случае главным поисковым критерием служат почвы, во втором — древесная растительность и сильно гумусированная верхняя часть почвы. Объяснение этого факта было найдено в нарушении миграционных свойств элементов в зависимости от почвообразовательных процессов и т. д.

Изучалась роль различных геологических условий, влияющих на чувствительность поисков почвенно-флористическим методом. Было установлено, что накопление никеля в почвах и растениях тем больше, чем выше процентное содержание никеля в руде. Мощность вскрыши, если она не превышает 20—30 м, не препятствует применению метода. Не влияют видимым образом характер пород, прикрывающих руды, почвенные разновидности (одной и той же климатической зоны) и гидрологические условия никелевых месторождений Южного Урала.

Геоморфологические условия месторождений не отражаются на распределении никеля и кобальта в почвах, между тем накопление меди происходит лишь в приподнятой части «платинита», четко отражая гипсометрические условия месторождения.

Подвижными соединениями никеля, кобальта и меди в биогеохимическом профиле являются формы двухвалентных металлов — хлориды, сульфаты и бикарбонаты. Для хрома высшие степени окисления (хромово-кислые соли) более характерны. И те и другие содержатся в почвах в ничтожных количествах, что было точно установлено путем изучения водных фракций.

Карбонаты и органогенные соединения (в горизонте А) составляют основной резерв никеля, кобальта и меди в почвах. Для никеля не исключена возможность изоморфных замещений в сложных железо-магниевых силикатах типа монтмориллонита, образование гидросиликатов, приводящих при определенных условиях pH к уменьшению растворимой фракции никеля.

Проверка почвенно-флористического метода на ряде месторождений Южного Урала и др. показала его пригодность для практического использования при геолого-поисковых работах. В связи с этим была разработана соответствующая инструкция.

В работе по сбору материалов и по анализу образцов моей непосредственной помощницей была младший научный сотрудник А. П. Макарова, которой приношу искреннюю благодарность.

Выражаю глубокую благодарность академику А. П. Виноградову за руководство работой, а также доктору геол.-минер. наук И. И. Гинзбургу, геологам П. И. Озерову, В. Ф. Романовой, гл. геологу С. П. Булычеву, горному инженеру П. С. Поклонскому и другим лицам, к которым мне приходилось обращаться за советом и помощью при выполнении настоящей работы.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУД

59

ЛИТЕРАТУРА

- Беляев Ю. и Навленико А. И. Определение малых количеств хрома в почвах и растениях методом спектрального анализа. Нац. Тр., стр. 60.
- Вернадский В. И. Биогеохимические очерки, 1922—1932. Изд. АН СССР, 1940.
- Викторов С. В. Ненехи советской биологии, 23, вып. 2, 181—191, 1947.
- Виноградов А. И. Биогеохимические провинции и эпидемии. ДАН СССР, 18, № 4—5, 283, 1938.
- Виноградов А. И. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1950.
- Гинзбург И. И. Тр. Ин-та геолог. карт АН СССР, 4—128, 1947.
- Малюга Д. И. О почвах и растениях, как поисковом признаке на металлы. Природа, № 6, 14—17, 1947.
- Малюга Д. И. О биогеохимических провинциях на Южном Урале. ДАН СССР, 70, № 3, 1950.
- Малюга Д. И. Опыт применения почвенно-флористического метода разведки в условиях Зауральской степной провинции. ДАН СССР, 76, № 2, 1951.
- Нолинов Б. Б. Кора выветривания, ч. 1. Изд. АН СССР, 1934.
- Нолинов Б. Б. Геохимические ландшафты. Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд. АН СССР, 1946.
- Сауков А. А. Геохимия ртути. Тр. Ин-та геолог. наук, вып. 78 (минералого-геохимическая серия, № 17), 1946, Изд. АН СССР.
- Гкалич С. М. Вест. Дальневост. филиала АН СССР, № 32 (5), Владивосток, 1938.
- Щербаков Д. И. Принципы и методика составления металлогенической карты СССР геологии, № 5, 52—64, 1945.

Ю. Н. Басилев и Л. И. Павленко

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ХРОМА В ПОЧВАХ
И РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

Многие химические элементы находятся в почвах, а также в животных и растительных тканях в весьма малых количествах, причем определение их химическим путем затрудняется либо из-за отсутствия чувствительного метода, либо из-за сложности предварительной химической обработки, всегда связанной с возможностью загрязнения извне.

При подобного рода работах спектральный анализ незаменим, особенно при большом количестве анализируемых проб. Спектрограммы в то же время служат документом, по которому всегда можно проверить результаты анализа в сомнительных случаях, что тоже является преимуществом.

АНАЛИЗ ПОЧВ

Определение состава почв производилось на кварцевом спектрографе *Qu-24* с трехминзовым конденсором, в дуге постоянного тока.

Условия съемки: электроды — спектрально-чистые угли, углубление для помещения пробы — 4 мм; навески пробы в 20 мг сжигаются в течение 3,5 мин. при силе тока 8 А.

Спектр регистрируется на пластинах «Спектральные», тип III. Необходимая широта щели спектрографа 0,015 мм. Эталоны и пробы снимаются на одной пластинке.

Стандарты, содержащие Cr в пределах 0,035—0,085%, укладываются на прямолинейный участок градуировочного графика, стандарты же с содержанием Cr выше 0,085% попадают на криволинейную часть, вследствие чего эти результаты анализов на Cr, выше указанного предела, нужно считать полуколичественными¹.

На рис. 1 приведен градуированный график для анализа на Cr по линии длиной волны 2677,459 Å в координатах ΔS , lg C, где ΔS — разность почернений линии и фона, а C — концентрация Cr, выраженная в процентах.

Точность анализа на Cr в почвах была проверена десятикратной съемкой одного и того же образца и оказалась равной $\pm 46\%$.

Из 55 проанализированных образцов почв 18 содержат Cr в количестве большем, чем 0,085%. Результаты анализа проб (горизонт 0—5 см, почва камташовая, суглинистая) приведены в табл. 1.

АНАЛИЗ РАСТЕНИЙ

Методика определения малых количеств хрома в некоторых растениях несколько отличается от методики, описанной выше для почв.

Прежде всего, была необходима предварительная обработка проб, заключающаяся в следующем: навеску растений в 20—30 г высушивали при

¹ Содержание Cr в стандартах было определено химическим путем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА 61

150° в сушильном шкафу, после чего ее озолили в фарфоровой чашке на пламени горелки (Метод определения микроэлементов, 1950).

Полученную золу вместе с углем переносили в муфельную печь, где она окончательно прокаливалась при температуре, не превышающей 500°.

Этим достигали некоторого обогащения пробы за счет удаления органических веществ и увеличивали стабильность горения дуги.

Кроме того, стабильность горения повышалась за счет увеличения напряжения источника и балластного сопротивления дуги (Мандельштам, 1946).

После предварительной обработки золу растений анализировали обычным путем при помощи спектрографов — Qu-24 и ИСП-51.

Образец помещали в угольные электроды глубиной 4 мм и сжигали, в отличие от времени сгорания почвы, в течение 2,5 мин. в дуге постоянного тока $I = 8 \text{ A}$, при диафрагме 1,2¹.

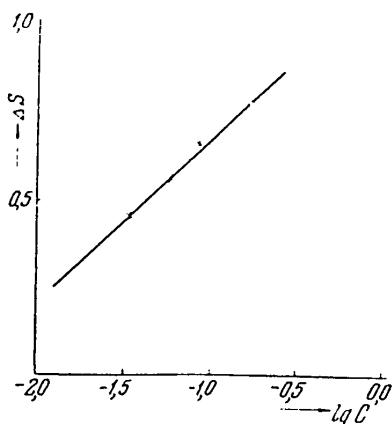


Рис. 1 Градуировочный график для определения Cr в почвах

Таблица 1

Содержание Cr в почвах

Проба		Содержание Cr, %	Проба		Содержание Cr, %
профиль	скважина (с.), шурф (ш.), образец (о.)		профиль	скважина (с.), шурф (ш.), образец (о.)	
10	с. 69	0,075	4	ш. 3	0,039
0	ш. 26	0,11	12	с. 82	0,080
5	с. 42	0,070	9	ш. 45	0,10
0	с. 32	0,066	6	с. 20	0,11
5	с. 1	0,16	6	с. 23	0,095
5	с. 3	0,065	3	с. 22	0,10
5	с. 6	0,025	14	с. 106	0,063
5	с. 79	0,062	7	с. 30	0,12
0	с. 33	0,13	3	с. 16	0,099
5	с. 8	0,039	6	о. 77	0,10
7	с. 39	0,031	3	с. 19	0,085
11	с. 56	0,093	7	с. 37	0,2
3	с. 25	0,083	10	с. 65	0,083
7	ш. 16	0,025	9	с. 84	0,02
13	с. 91	0,095	7	с. 33	0,024
12	с. 72	0,070	7	с. 78	0,019
13	с. 90	0,090	3	с. 27	0,11
8	с. 70	0,024	10	с. 58	0,086
12	с. 88	0,11	13	о. 100	0,08
7	с. 86	0,078	6	с. 18	0,11
	о. 102	0,085	6	с. 17	0,052
12	с. 7163	0,093	10	с. 51	0,089
12	с. 87	0,039	7	с. 35	0,083
	о. 103	0,085	10	с. 50	0,03
	о. 104	0,085	9	ш. 10	0,073
	о. 101	0,085	9	с. 49	0,076
12	с. 74	0,069	10	ш. 13	0,12

¹ В данном случае применяется также оптическая схема с промежуточным изображением.

Г а б л и ц а 2

Содержание Сг в растениях

Латинское название	Профиль	Страны (с.), шурф (м.)	Содержание Сг, % в зоне
<i>Stipa</i> sp.	1	с. 56	0,06
<i>Linosyris villosa</i>	1	ш. 25	0,09
<i>Stipa</i> sp.	1	ш. 41	0,07
То же	1	ш. 25	0,048
"	2	ш. 6	0,09
"	2	ш. 22	0,08
"	2	ш. 29	0,049
"	2	ш. 31	0,06
"	2	ш. 30	0,025
"	3	с. 25 ш. 10	0,095
"	3	с. 16	0,085
"	3	с. 19	0,09
"	4	с. 4	0,085
"	4	с. 11	0,02
"	4	ш. 3	0,08
"	4	с. 7	0,061
"	5	с. 6	0,014
"	5	ш. 12	0,028
"	5	ш. 28	0,05
"	6	с. 14	0,033
"	6	с. 23	0,029
"	6	с. 21	0,014
"	7	с. 87	0,019
"	7	с. 39	0,025
"	7	ш. 16	0,089
"	7	с. 24	0,055
"	8	ш. 13	0,027
"	8	с. 38	0,015
"	8	с. 70	0,032
"	9	ш. 10	0,033
"	9	с. 57	0,02
"	9	с. 49	0,012
"	9	с. 6	0,02
"	9	с. 40	0,03
"	9	ш. 45	0,013
<i>Linosyris villosa</i>	11	в 30 м от с. 60	0,02
<i>Stipa</i> sp.	12	с. 88	0,016
То же	12	с. 37	0,08
"	17	с. 90	0,044
"	17	в 30 м от с. 90	0,03
		с. 8	0,05
		с. 12	0,09
		с. 26	0,066
		ш. 27	0,03
		ш. 33	0,071
		ш. 32	0,06
		с. 60	0,06
<i>Stipa</i> sp.	2	ш. 5	0,06
" "	2	ш. 5	0,06
<i>Linosyris villosa</i>	8	ш. 35	0,013
	8	ш. 35	0,02

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

63

Цистинки «Спектральные», тип III, оказались наиболее удобными для анализа растений.

В данном случае необходимо пользоваться линией длиной волны $\lambda = 4254,34 \text{ \AA}$, так как она обладает большей чувствительностью по сравнению с линией $\lambda = 2677,15 \text{ \AA}$, которой пользуются для определения Cr в почвах.

В трех пробах ковыля (*Stipa* sp.) содержание Cr было определено химическим путем, и этими пробами в дальнейшем пользовались как стандартами с содержанием Cr от 0,02 до 0,05% на металл.

Градуировочный график, соответствующий этим стандартам, представлен на рис. 2.

Так как в нашем распоряжении, к сожалению, находился только один стандарт, содержащий 0,05% Cr в груднице (золе *L. villosa*), то для анализа Cr в последних графиках, построенных для ковыля, перемещался параллельно самому себе до совмещения с точкой, соответствующей 0,05% Cr в *L. villosa* (в золе, рис. 2).

Это смещение градуированного графика для *L. villosa* в отличие от ковыля обусловлено, повидимому, различием химического состава, а именно состав последнего характерен меньшим содержанием Na, K, Ca, Mg и несколько большим содержанием Si.

Это обстоятельство, по всей вероятности, является причиной повышения интенсивности линий хрома в спектре *L. villosa*. При помощи этих графиков было проведено 51 определение содержания хрома в золах растений (ковыль — *Stipa* sp., грудница — *L. villosa*).

В табл. 2 приведены результаты анализа этих растений с точностью $\pm 15\%$.

Таким образом, из таблиц видно, что содержание Cr в каштановых суглинистых почвах в горизонтах от 0 до 5 см в районе месторождений колеблется в пределах $1,9 \cdot 10^{-1} — 2 \cdot 10^{-1}\%$, тогда как среднее содержание Cr в суглинистых почвах в том же горизонте равно $2,1 \cdot 10^{-2}\%$, а в светлокаштановых почвах — $4,2 \cdot 10^{-2}\%$.

Содержание хрома в золе растений в районе месторождения также повышено и составляет $0,012—0,090\%$, тогда как нормальное содержание в золе растений, очевидно, не превышает тысячных долей процента.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность Д. П. Малюге, любезно предоставившему матерериал для анализа, Т. Ф. Боровик-Романовой, давшей ценные советы, Г. В. Михайловой и В. В. Королеву, принявшим участие в проведении анализов на хром.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Виноградов А. Н. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, 1950.
 Домрачева Е. А. Физико-механический и химический анализ почв, 1939.
 Майдельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946, стр. 57; Методы определения микроэлементов под ред А. П. Виноградова, Изд. АН СССР 1950.

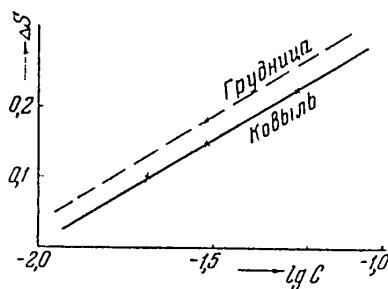


Рис. 2. Градуировочный график для определения Cr в растениях

М. М. Ст о р о ж е в а

ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ У АНЕМОНЫ
[*PULSATILLA PATENS* (L.) MILL.] В УСЛОВИЯХ
ШИКЕЛЕВОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Изменение факторов среды влечет за собой те или иные изменения и у произрастающих растений. При этом изменения могут носить различный характер, начиная с приобретения новых качеств и образований биохимического и анатомо-морфологического порядка и кончая потерей тех или иных признаков, вплоть до редукции частей и даже органов растений.

В этом отношении интересны месторождения редких элементов, представляющие собой своеобразные биогеохимические провинции (Виноградов, 1949). Большая насыщенность редкими элементами подстилающих пород в пределах рудных полей сказывается на почвообразовании не только в силу трансформации этих пород непосредственно в почву, но и в силу миграции элементов. Чрезвычайно удобная среда для такой миграции — биосфера, в частности, растительный покров, находящийся в тесном контакте и во взаимодействии с почвой (Вернадский, 1926). Вследствие этого произрастающие здесь растения подвергаются сильному воздействию насыщающих почву редких элементов и начинают сильно склоняться от обычной для данного вида формы.

А. В. Благовещенский (1950), обосновывая значение биохимических процессов для эволюции растений, указывает, что: «приспособляясь к особым условиям среды, различные группы цветковых растений могут склоняться от нормального пути эволюции».

Как пример таких отклонений он приводит водные растения, сапропфиты, паразиты и т. п., которые с изменением условий питания передко сильно изменяются («опрощаются»), вплоть до редукции отдельных частей и даже органов.

По А. А. Гросгейму (1945), такие опрощения могут пройти следующие ступени: 1) потеря отдельных органов или кругов цветка, могущая заходить очень далеко, до полной потери околоцветника; 2) редукция внутренних органов цветка. Вполне обоснованно предполагать, что растения определенным образом отвечают на своеобразные геохимические условия, создающиеся вследствие высокой концентрации редких элементов, особенно тех, которые в больших дозах вредны растениям.

Такой ответ может быть различен — от выработки приспособлений физиолого-биохимического порядка, обусловливающих особую стойкость растительных организмов в данных условиях, до изменения внешних признаков и даже образования уродств в случае резкого нарушения исторически сложившегося обмена веществ, обычного для данного вида растения на современной стадии его развития.

Определение формы ответа у растений в процессе онтогенеза может сыграть большую роль в теории и в практике, например, при поисках ред-

ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ У АНЕМОНЫ

65

ких элементов (Малиога, 1946, 1947), при разведении и интродукции культурных растений и домашних животных, при изучении филогенеза растений и т. д.

На важность изучения всяких отклонений и уродств с целью вскрыть законы филогенеза и этапы эволюции указывают многие ученые, подкрепляющие свои выводы убедительным фактическим материалом (Маевский, 1886; Напier, 1902; Козо-Полянский, 1922, 1937; Кренке, 1928а и б, 1935; Рыжков, 1939, 1941; Саножников, 1921, А. А. Федоров 1945, 1950, я мн. др.).

Особенно интересны в этом отношении уродливые растения (тераты), встречающиеся, между прочим, не так уж редко.

По тератологии в настоящее время существует обширная литература, которая отмечает у различных растений большое многообразие тератологических форм, затрагивающих те или иные органы.

В. Н. Любименко (1923) утверждает, что «нет такого органа у растений, в развитии которого не наблюдалось бы уродливых отклонений». Однако до сих пор исследователи не дали исчерпывающего объяснения причин подобных явлений.

Некоторые авторы в появлении аномалий в строении цветка видят своего рода мутации (Goebel, 1928), другие связывают это явление с действием внутренних факторов (Маевский, 1886; Зайцев, 1922—1923; Синская, 1922—1923; Попова, 1928; Устинова, 1936, и др.).

Чарльз Дарвин считал причиной аномалий внешние условия (климат в целом, свет, тепло, почву, насекомых-вредителей и т. д.).

Райнюо (Rainio, 1927) связывает это явление с гибридизацией.

С. Л. Тихонов (1928) наблюдал появление уродливости у различных видов *Ranunculus* при особо мощном развитии растений ранней весной в разгар цветения на обильно удобренной почве, тогда как на плохой, истощенной почве уродливых экземпляров было меньше.

Фальк (Falck, 1912) точно так же делает предположение, что наблюдавшееся им увеличение листьев у *C. palustris* происходит вследствие улучшения питания. В. К. Дагаева (1929), наблюдавшая аномалии цветков у *Caltha palustris* в условиях оранжерей (увеличение листьев, гофрировка), проявлявшиеся у одних и тех же экземпляров калужницы на протяжении ряда лет с неодинаковой силой, склонна объяснить их условиями оранжерей, которые несколько отличаются от природных.

В. Л. Рыжков (1939, 1941) тератологические явления объясняет укусами насекомых, вирусными заболеваниями, влиянием почвы, сильно обогащенной азотом, изменением химизма почвенного питания, температурными воздействиями и т. п.

С. А. Котт (1941) делает предположение, что уродства у одуванчика — это результат укусов насекомых и вирусных поражений, так как на некоторых корзинках одуванчика им были обнаружены следы укусов насекомых. По его мнению, возможно, что в данном случае играют роль и экологические факторы.

Л. И. Савич (1942) по поводу тератологии арктических мхов высказывает предположение о влиянии низких температур, а также прокалывания молодых частей растений насекомыми.

По А. Л. Тахтаджяну (1943) и В. Х. Тутаюку (1949), причина тератологии растений — омнипотенциальность или, вернее, полипотенциальность точек роста.

По И. Н. Коновалову (1948), тераты типа пролификации бывают результатом фотопериодической реакции растений.

5 Труды Биогеохимической лаборатории, т. X

А. А. Федоров (1950) по поводу аномалии у сложноцветных, точно так же делает предположение о влиянии внешних условий, главным образом, светового фактора (длины дня).

И. А. Наикова (1950), опираясь на опыты И. Г. Холодного, Г. Д. Ярошенко и А. Л. Тахтаджяна (1944), отмечает, что наблюдавшиеся ею тераты у

Primula sinensis Lindl. в форме различного рода раечстений и срастаний листьев являются результатом изменения в растениях концентрации фитогормонов с особенноенным скоплением их в некоторых точках растительного организма в различных стадиях развития его органов»

Нам представляется, что причины появления терат могут быть различны. В основном, это внешние факторы, которые на разные растения и даже на разных индивидуумов одного и того же вида могут оказывать различное действие. При нормальной (обычной) для данного растения силе проявления факторов окружающей среды каждый из них может быть полезен или, в крайнем случае, нейтрален. При переходе силы действия того или иного фактора за пределы, выносимые растением, он может оказаться причиной резкого изменения поведения растений и вызвать не только перестройку физиологобиохимических взаимосвязей, нарушающую обычный для данного растения обмен веществ, но и внешнее изменение анатомо-морфологического порядка.

Чем сильнее действие того или иного фактора, тем резче и заметнее реагирует растение. Достигнение крайнего предела раздражения влечет за собой уродства и даже гибель растения.

Примеры изменения растений под влиянием факторов среды богато представлены в ботанической литературе, преимущественно в разделах морфологии и экологии.

Рис. 1. Нормальная форма *Pulsatilla patens* (L.) Mill.

примеры того, как человек сознательно применяет различные воздействия на растения с целью изменения его наследственной природы согласно своим запросам, находим в растениеводческой литературе (Рихтер, 1927, 1941; Хамизев, 1934; Школьник, 1939; 1947; Стайлс, 1949; Белоусов, 1937; Валтер и Чижевская, 1935; Васильев и Должикова, 1935; Кунревич, 1947; Слудская, 1940; Холодный, Ярошенко и Тахтаджян, 1944; Мицуриш, 1948; Лысенко, 1949; Щербаков, 1949; Образцова, 1950, и мн. др.).

Изменения растений в зависимости от внешних раздражений, в частности, со стороны редких элементов, наблюдались пами в процессе геоботанических исследований, проведенных в 1948 г. совместно с работниками



ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ У АНЕМОНЫ

67

Института геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского АН СССР, в степной части Южного Урала.

В процессе исследований мы обращали внимание на поведение растений в условиях кобальтово-никелевых рудных полей.



Рис. 2. Белая форма *Pulsatilla patens* (L.) Mill.

Наши наблюдения показали, что растительный покров в пределах рудного поля более разрежен, нежели везде рудных участков. Кроме того, сплошь и рядом встречались этиолированные растения *Salvia dumetorum*, особенно в стадии проростков, и *Galatella punctata* D.C. Относительно последней в ботанической литературе указывается, что она встречается как с лепестками, так и без них. Нами подмечено, что на Среднем Урале, в Башкирии и в других местах произрастания *G. punctata*, она чаще всего имеет краевые цветы с лепестками, здесь же абсолютно все ее экземпляры, несмотря на массовое распространение, были безлепестными. То же самое отмечается и в отношении *Galatella fastigiata* Net. E. и *Linosyris tatarica* Cam.

Особенное внимание обращала на себя большой вариативностью форм и окраски анемона [*Pulsatilla patens* (L.) Mill.]. Среди преобладающих экземпляров с пирокко ланцетными спинами листочками околоцветника (рис. 1)

выделялись анемоны темно- и светлофиолетовые с узколанцетными сильно заостренными и на концах раздвоенными листочками (рис. 3). По окраске особенно заметны формы с белыми (рис. 2), голубыми, синими и темнофиолетовыми цветами.



Рис. 3. Форма *Pulsatilla patens* (L.) Mill. с узкими листочками околоцветника

Сильная вариативность в окраске листочеков околоцветника анемоны, очевидно, в какой-то степени связана с действием редких элементов, что подтверждается опытами Н. А. Базилевской и З. А. Сибирцевой (1950), наблюдавших большую вариативность в окраске околоцветника эшольциии калифорнийской, вызванную действием редких элементов (бора, меди, калия, алюминия и др.). Это явление подтверждается также данными

ТЕРАГОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ У АНЕМОНЫ

69

из работ В. Н. Нагаедина (1908, 1909), В. Н. Любименко и В. А. Бриллианта (1924) и др.



Рис. 4. Экземпляры *Pulsatilla patens* (L.) Mill. с чуть заметным укорачиванием листочков околоцветника (отмечено +)

Какая-то связь с геохимическими провинциями, вероятно, имеется и в расчленении *Pulsatilla patens* на европейскую и азиатскую формы. При этом на западном склоне Урала и в Приуралье (Молотовская область, Башкирия) в полосе осадочных пород встречается анесона исключительно с синими лепестками, в то время как на восточном склоне (Свердловская

область), в полосе изверженных метаморфических пород, произрастает анемона только с бледно-желтыми цветами.

Такое же расчленение по окраске имеется и у клевера лупиновидного, у которого в Молотовской области произрастают формы с пурпуровыми цветами, а на восточном склоне (в Свердловской области) — с белыми.

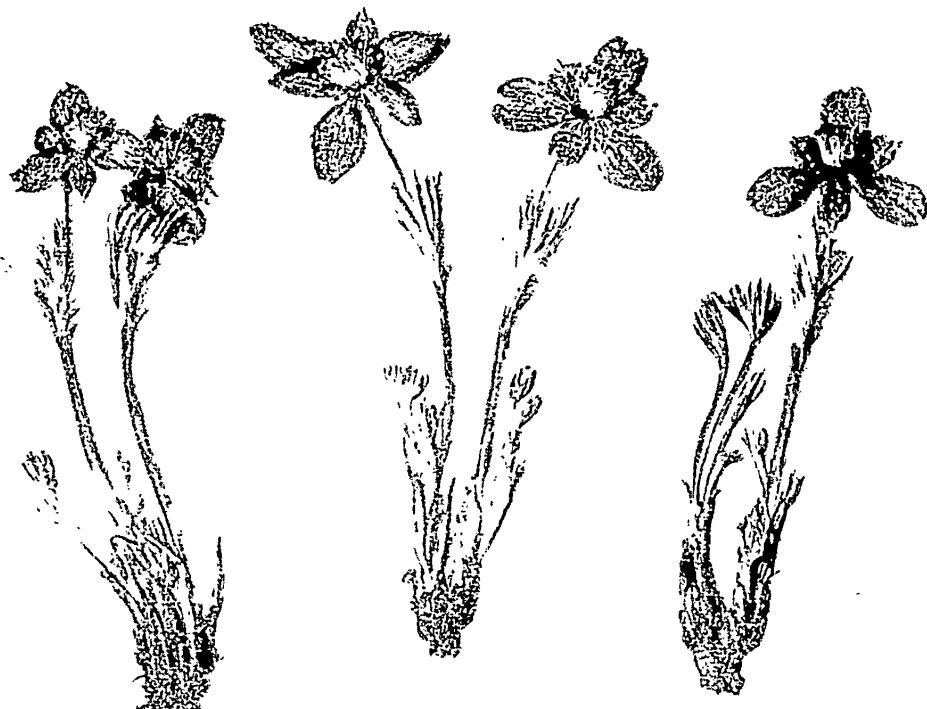


Рис. 5. Уродливые экземпляры *Pulsatilla patens* (L.) Mill. с сильно редуцированными листочками околоцветника

По наиболее заметной особенностью анемон, произрастающих в пределах кобальтово-никелевого поля, было большое число уродливых экземпляров (до 30%). Уродливость их проявлялась в редукции частей цветка, начиная от чуть заметного укорачивания листочеков околоцветника, вплоть до полного их исчезновения путем превращения в небольшие, еле обнаруживаемые выступы (рис. 4—7).

При этом необходимо отметить, что редукции подвергались, в первую очередь, листочки нижней части спирали околоцветника (рис. 4). При более сильном поражении редукции подвергаются и остальные листочки (рис. 5, 6). Крайняя степень поражения выражалась в полном исчезновении околоцветника (рис. 7). При этом редукции подвергаются, очевидно, и тычинки и пестички, так как некоторые уродливые экземпляры не дали семян, а у других они были более легковесными, щуплыми и невсхожими. Связывать это явление с дефицитом влаги нельзя, так как фаза цветения анемон приходится на первые числа мая, когда в почве при всех условиях влаги вполне достаточно. Не было обнаружено также грибных, вирусных заболеваний и поражений насекомыми.

ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ У АНЕМОН

71

Следовательно, наиболее вероятно предположение о действии на растения редких элементов, в данном случае кобальта и никеля, находящихся в почве в избытке.



Рис. 6 Редукция листочков окопыщников *Pulsatilla patens* (L.) Mill. замечена очень давно, вплоть до полного исчезновения некоторых листочков

Химический анализ анемон, проведенный сотрудниками Института геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского АН СССР, показал высокое содержание кобальта и никеля во всех ее формах. Естественно, что все отклонения от нормальной формы у анемон связаны с геохимической особенностью их местообитания, тем более что вне рудного поля подобные явления у анемон не наблюдались.

В связи с нашими данными получает особый интерес статья Е. И. Штейнберг (1936) о тератологических изменениях цветка *Phyllodoce caerulea* (L.) Bab., в которой она указывает, что «Случай тератологии у



Рис. 7. Уродливые экземпляры *Pulsatilla patens* (L.) Mill. с полной редукцией всего околосцветника. На его месте остались сильно опущенные небольшие выступы.

Phyllodoce весьма часты и степень деформации цветка очень различна. Обнаружены они пока у экземпляров, собранных в Скандинавии и на Кольском полуострове».

Возникает вопрос, не связана ли уродливость у *Phyllodoce* также с определенными геохимическими условиями указанных выше территорий.

ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ У АНЕМОНЫ

73

Биометрический метод обработки, примененный нами в процессе исследования анемон, показал, что у уродливых экземпляров значительно подавлена вегетативная мощь, выражавшаяся в меньшей длине стебля, цветоноски, листовой пластинки, весе семян и т. п. (см. таблицу). Только число гипостоков обвертки остается одно и то же, независимо от состояния и формы растения.

Показатели биометрического анализа анемон

[*Pulsatilla patens* (L.) Mill.]

Форма <i>Pulsatilla patens</i> (L.) Mill	Длина стебли	Длина цветоноски	Длина цветка	Длина сидячей листья	Число гипостоков обвертки	Вес 100 шт. семян, г	Содержание N, %
Нормальная	10,2	10,2	14,68	4,38	19,83	3,52	6·10 ⁻¹
Белая	9,4	8,9	11,5	3,49	19,44	3,49	3,7·10 ⁻²
Уродливая	8,7	8,8	11,1	2,92	19,8	2,92	2,5·10 ⁻²

Примечание. При биометрической обработке взято для измерений по 200 экземпляров каждой формы анемон.

Наши сотрудник С. А. Глаголев, проводивший измерения частей растения *Salvia dumetorum*, точно также отмечает укороченность стебля, листьев и уменьшение количества междуузий у экземпляров, выросших в пределах рудного поля.

Резюмируя все изложенное, приходим к выводу, что повышенное содержание в почве элементов кобальта и никеля заметно угнетает рост и развитие произрастающих здесь растений.

При этом на примере анемон мы видим, что не все особи одного и того же вида одинаково реагируют на резко действующие факторы среды, хотя и находятся в совершенно одинаковых условиях; возможно, что это зависит от особенностей обмена веществ каждого индивидуума.

При более сильном воздействии происходит нарушение в растениях исторически сложившихся форм обмена веществ, влечущее за собой изменения физиологического порядка, вплоть до нарушения анатомо-морфологического строения.

Нарушения касаются, в первую очередь, молодых образований, возникших на более поздних стадиях эволюции, какими являются цветок и особенно его покровы.

Следовательно, тычинки и пестички устойчивее (имеют более закрепленную, более консервативную наследственность), чем покровы цветка. Аналогичное явление отмечает и В. Л. Рыжков (1939), наблюдавший особенную устойчивость в отношении уродливых превращений у тычинок, и особенно у семяночек подсолнечника.

Таким образом, определенная закономерность последовательности редукции элементов цветка анемон, начиная с внешнего, затем внутреннего круга покровов, а далее и частей собственно цветка (тычинок и пестиков), возникшая в процессе эволюции, показывает путь ее с более древнего образования плодолистиков до более позднего появления покровов цветка.

ЛИТЕРАТУРА

- Базилевская И. А. и Сибирцева З. А. Изменение окраски венчика у *Escholtzia californica* под влиянием микроэлементов. Бюлл. Глав. бот. сада, вып. 6, 32—38, 1950.
- Белусов М. Анатомия и морфология свеклы в связи с условиями минерального питания. Свекловичное полеводство, № 9, 28—37, 1937.
- Благовещенский А. В. Биохимические основы эволюционного процесса у растений. Изд. АН СССР, 1950, стр. 187.
- Вальтер О. А. и Чижевская З. А. К влиянию условий минерального питания на лен-долгунец. Тр. Всес. ин-та агрохимии и почвоедения, вып. 8 Физиология растений, 167, 1935.
- Васильев И. М. и Должикова В. М. К вопросу о влиянии минеральных удобрений на анатомическую структуру корня сахарной свеклы. Сов. ботаника, № 5, 129, 1935.
- Вернадский В. И. Биосфера. Петроград, 1926.
- Виноградов А. П. Биогеохимические провинции. Тр. Юбилейной сессии, посвященной 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева, 1949.
- Гроссгейм А. А. К вопросу о графическом изображении системы цветковых растений. Сов. ботаника, 13, № 3, 2—27, 1945.
- Дагаева В. К. Об аномалии цветка у *Caltha palustris* L. Изв. Глав. бот. сада, XXVIII, вып. 3—4, 345—356, 1929.
- Зайцев Г. С. Цветение, плодообразование и раскрытие коробочек у хлоцатника. Тр. по прикладн. ботан. и селекции, 13, вып. 2, 1922—1923.
- Козо-Полянский Б. М. Введение в филогенетическую систематику высших растений. Воронеж, 1922.
- Козо-Полянский Б. М. Основной биогенетический закон с ботанической точки зрения. Воронеж, 1937.
- Кополов И. Н. Материалы к выяснению морфологической сущности явления пролиферации. Ботанический журнал, № 5, 1948.
- Котт С. А. Позеленение, пролиферация и фасциация у одуванчика обыкновенного. Сов. ботаника, № 4, 1941.
- Кренке И. П. Закономерности в асцидиях и их значение. Дневник Всес. съезда ботаников, 1928б, стр. 84—85.
- Кренке И. П. Соматические показатели и факторы формообразования. Сб. феногенетическая изменчивость, 1, 1935.
- Кренке И. П. Хирургия растений. М., 1928а.
- Куриевич Б. Ф. Физиология болевого растения. Изд. АН СССР, 1947.
- Лисенко Т. Д. Агробиология. М., Сельхозгиз, 1949.
- Любименко В. И. Курс общей ботаники. Берлин, 1923, стр. 632—634.
- Любименко В. И. и Бриллиант В. А. Окраска растений. ГИЗ, 1924.
- Мавеский П. Строение махровых цветков. Изв. Об-ва исп. природы, вып. 2—9, 1886.
- Малюга Д. П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Тр. Биохим. лабор. АН СССР, VIII, 75, 1946.
- Малюга Д. П. О почвах и растениях как поисковом признаке на металлы. Изв. АН СССР. Серия геолог., № 3, 1947.
- Мичурин И. В. Соч., т. I—IV, 1948.
- Образцова В. И. Влияние микроэлементов на развитие эфирно-масличных растений. Бюлл. Глав. бот. сада. Изд. АН СССР, вып. 6, 57—60, 1950.
- Палладип В. И. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft, № 26, 1908.
- Палладип В. И. Biochemische Zeitschrift, № 18, 1909.
- Панкова И. А. К вопросу о тератологических образованиях у *Primula sinensis* Lindl. Ботанич. журн. СССР, XXV, № 6, 581—594, 1950.
- Понова Г. М. К морфологии цветения кенава. Тр. по прикл. ботанике, генетике и селекции, XX, вып. 2, 1928.
- Рихтер А. А. К физиологии эфирномасличных растений. I. Зависимость выходов и состава мякотоперечного масла от внешних факторов. Юбилейный сборник, посвященный И. П. Бородину, LXXX. Л., 1927, стр. 323—332.
- Рихтер А. А. и Васильева Н. Г. Повышение фотосинтеза опрыскиванием микроэлементами. ДАН СССР, 30, вып. 7, 654—655, 1941.
- Рыжков В. Л. Наблюдение над массовым позеленением цветов. Сб. «Президенту АН СССР академику В. Л. Комарову», 1939.
- Рыжков В. Л. Позеленение цветка с точки зрения механики развития. Ботанич. журн. СССР, XXVI, № 2—3, 126—139, 1941.

ТЕРАТОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ У АНЕМОНЫ

75

- Савич И. И. К тератологии арктических мхов. Сов. ботаника, № 4—5, 83—85, 1942.
- Сапожников В. В. Педория у *Cypripedium guttatum*. Изв. Томск. отд. Русск. бот. об-ва, т. 1, № 1—2, 1921, стр. 23—24.
- Синская И. И. К тератологии *Brassica campestris* L. Тр. по прикл. ботанике, генетике и селекции, 13, вып. 2, 1922—1923.
- Слудская А. А. Анатомические изменения сахарной свеклы в связи с голоданием калием, кальцием, фосфором, азотом и магнием. Тезис. докт. Сов. по физиологии раст., 1940, стр. 232.
- Стайле В. Микроэлементы в жизни растений и животных. ГИИЗ, 1949.
- Тахаджи А. И. Соотношение онтогенеза у высших растений. Тр. Ереванского гос. ун-та им. В. М. Молотова, XXVI, 1943.
- Ихонов С. И. Аномалия в строении цветка некоторых видов *Ranunculus* L. Всесоюзный съезд ботаников, ІІ, 1928.
- Гутаюк В. Х. Эмбриология махровости покрытосеменных. Изд. Ботанич. ин-та им. В. И. Комарова, 1949.
- Устинова Е. И. Аномалия цветка канава (*Hibiscus cannabinus* L.). Ботанич. журн. СССР, XXI, № 4, 475—483, 1936.
- Федоров А. А. Об уродливости *Plantago major* L. Сов. ботаника, № 6, 1945.
- Федоров А. А. Аномалия у некоторых сложноцветных и их значение для понимания путей формирования соцветий сем. *Compositae*. Ботанич. журн. СССР, XXXV, № 2, 1950.
- Хамизев А. А. Химические стимуляторы. Сельхозгиз, 1934.
- Ходолинский И. Г., Ярошевич Г. Д. и Тахаджи А. И. К экспериментальной морфологии и тератологии листа. Ботанич. журн. СССР, XXIV, № 4, 99—107, 1944.
- Школьник М. Я. Роль и значение бора и других микроэлементов в жизни растений. Изд. АН СССР, 1939.
- Школьник М. Я. Проблема микроэлементов в свете новейших данных. Природа, № 9, 1947.
- Штейнберг Е. И. О тератологических изменениях *Phyllodoce coerula* (L.) Bab. Ботанич. журн. СССР, XXI, № 4, 485—489, 1936.
- Щербаков А. Некоторые изменения в анатомическом строении стебля соп под влиянием кальция и магния. Ботанич. журн. СССР, XXXIV, № 2, 205—209, 1949.
- Фалк. Einige Worte über die Variation in der Zahl der Perigonblätter von *Caltha palustris*. Sv. Bot. Tidskr. 1912, 632—634.
- Гоебель Н. Abnorme Blattbild bei *Primula Arendsii* Pax. Flore Bd., 99, 1928.
- Н. Hallier. Beiträge zur Morphogenie d. Sporophylle u. d. Trophophylls in Bezeichnung d. naturforsch. Ges. zu Halle. Bd. XIV, II. 1 u. 2, 1902.
- Райнго А. Й. Über die Intersexualität bei dem Gattung *Salix*. Ann. Soc. Zool. Botan. Gen. Vanato. 1927.

С. С. Ивац

ВЛИЯНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ЖИВОТНЫХ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ РУДНОГО ПОЛЯ

В общем комплексе вопросов, связанных с изучением значения внешних факторов в жизни живых существ, наименее изучен вопрос о влиянии микроэлементов на организм дикоживущих животных. Между тем даже отрывочные наблюдения, проведенные на домашних животных, свидетельствуют о том, что многие микроэлементы играют в жизни животных первостепенную роль. Так, в настоящее время установлено, что недостаток марганца ведет к деформации костей у домашних птиц (перозис). Заболевание крупного рогатого скота, наблюдающееся в некоторых местностях Англии, иногда оказывается связанным с избытком молибдена в настоящих растениях. Выяснено, что болезнь крупного рогатого скота, известная под названием амноза,— следствие повышенного количества селена в кормовых растениях. Причины некоторых других заболеваний домашних животных кроются в недостатке меди, кобальта. Значение меди и иода в жизнедеятельности животного организма общеизвестно. Наконец, опытным путем доказано, что избыточное или недостаточное снабжение организма любым микроэлементом может привести к тяжелому заболеванию.

Все это говорит о необходимости выяснения влияния микроэлементов на жизнедеятельность дикоживущих животных в связи с изучением их экологии. С другой стороны, важность затронутого вопроса подчеркивается следующим обстоятельством. Уже давно было установлено, что зола растений, выросших на почвах, богатых определенными микроэлементами, содержит их в значительно большем количестве, чем зола контрольных растений. На этом основан разработанный советскими учеными фитометрический метод разведки полезных ископаемых, получивший в настоящее время всеобщее признание. Полагая, что обогащение почвы микроэлементами может иметь следствием отчетливые изменения в биологии и анатомии отдельных видов животных, Институт биологии УФАИ поставил в 1948 г. перед нами задачу: определить характер влияния некоторых микроэлементов на организм позвоночных животных. Другими словами, был поставлен вопрос о выработке зоометрического метода разведки.

В процессе работы было установлено, что повышенное содержание в почве и воде никеля и меди вызывает совершенно определенные отклонения в характере развития и анатомии ряда животных. Некоторые из этих отклонений очень резки, другие отчетливо выявляются лишь при статистической обработке материала.

В настоящем сообщении мы не ставим себе целью проанализировать физиологический смысл наблюдавших явлений (для этого материала пока мало), а констатируем лишь отдельные факты, указывающие на значение микроэлементов как факторов среды, определяющих некоторые существенные

ВЛИЯНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ЖИВОТНЫХ

77

венные особенности изученных животных. С другой стороны, мы пытаемся оценить значение наблюдавшихся явлений как индикаторов полезных ископаемых.

ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ НА РАЗВИТИЕ АМФИБИЙ

Наиболее богаты никелем водоемы во владинах, образовавшихся после изъятия обогащенной породы. Нами было обследовано несколько таких водоемов, которые мы в дальнейшем обозначаем «водоемы карьера». Единственный вид амфибий, заселяющий эти водоемы, — зеленая жаба (*Bufo viridis*). Из других видов здесь не встречаются даже отдельные особи. На некоторых анатомических особенностях жаб из этих водоемов мы остановимся ниже, здесь же нас интересуют особенности их развития (табл. 1).

Таблица 1

Развитие *Bufo viridis* в водоемах, богатых никелем

	Водоем в карьере № 1	Водоем в озере (контроль)
Первое появление молодых с остатками хвоста не более 0,5 см	21.VI 0,384	3.VII 0,430—0,860
Их вес (в г)		
Появление молодых на суше	30.VI 0,240—0,440	12.VII 0,270—0,650
Их вес (в г)		

Из табл. 1 видно, что в водоемах карьера длительность полного метаморфоза жаб сокращается минимум на 12 дней по сравнению с жабами из контрольного водоема, расположенного в той же точке района. Максимальная длительность полного метаморфоза зеленой жабы в водоемах карьера равна 50 дням — на 12% меньше минимального срока, указанного в литературе (60 дней по П. В. Терентьеву и А. С. Чернову, 1940). При этом 50 дней надо считать максимальной цифрой, так как в начале мая водоем еще был покрыт льдом, а в последней декаде июня были отмечены первые молодые, покидавшие водоем.

Молодые, развивающиеся в водоемах карьера, отличаются от контрольных меньшей величиной. Кроме данных, приведенных в табл. 1, мы должны указать на следующий факт. Молодые из карьера не только к концу осени, но даже и весной не достигали веса в 1 г, в то время как молодые из контрольных водоемов уже к концу июля достигли среднего веса в $3,650 \pm 0,43$ г.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что повышение содержания никеля в водоеме, где амфибии проходят метаморфоз, ускоряет их развитие и резко тормозит рост.

Следует остановиться на причинах, препятствующих заселению водоема карьера другими видами амфибий.

Несмотря на то, что по своему расположению водоемы вполне могли бы быть заселены не только остромордой, но и озерной лягушкой, их там нет. Это наталкивает нас на мысль, что в них эти виды жить не могут и, прежде всего, не могут нормально развиваться их личинки. Поэтому казалось интересным обследовать лягушек из тех водоемов, в которых содержание никеля тоже повышенено, но не настолько, чтобы препятствовать заселению их амфибиями. Из одного такого водоема в мае было взято

30 озерных лягушек (*Rana ridibunda*); у многих из них различные органы были поражены. Из 30 особей только 18 было здоровыми, у шести были поражен кишечник, у четырех — печень, у одной — легкие и печень и у одной — легкие. В настоящее время мы не можем решить, являются ли эти поражения следствием влияния никеля или повышенное содержание этого элемента в воде лишь ослабляет организм и делает его менее стойким к заболеваниям и инвазиям паразитов. Однако сам факт огромной пораженности лягушек из водоемов с повышенным содержанием никеля должен быть отмечен. Нигде в других местах нам не приходилось наблюдать такого количества явно больных амфибий. Насколько нам известно, не отмечены подобные случаи и в литературе.

ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ И МЕДИ НА ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ ВЕС ВНУТРЕННИХ ОРГАНОВ

Под относительным весом органов, как известно, понимают вес органа по отношению к весу тела (в пропорциях). Наши работы показали, что относительный вес органов очень четко реагирует на изменения в условиях существования животного. Поэтому мы могли ожидать, что он может служить показателем тех изменений в организме, которые вызываются повышенным содержанием различных микроэлементов. Кроме влияния элементов на относительный вес органов, мы рассмотрим в этом разделе и их влияние на некоторые другие показатели. Наши данные суммированы в табл. 2. В ней мы сравниваем развитие рассматриваемых признаков особей, развившихся на территориях, богатых никелем, с особями, развивающимися на территориях, богатых медью.

При анализе табл. 2 следует учесть, что не все точки на территории «никелевого района» одинаково богаты никелем, так же как и не все точки «медного района» одинаково богаты медью. Так, *B. viridis* взяты из водоемов, значительно более богатых никелем, чем те водоемы, из которых взяты островерхие лягушки.

Анализ таблицы показывает нам, что единственным показателем, четко реагирующим на повышенное содержание определенных микроэлементов в почве и воде, можно считать относительный вес печени. Лишь в некоторых случаях это же можно сказать и о количестве эритроцитов.

Надо сразу же подчеркнуть, что наблюдаемые отличия достаточно резко проявляются лишь у амфибий. Только в отношении них можно утверждать, что развитие на территориях, обогащенных микроэлементами поверхности залегания, накладывает на организм резкий отпечаток, позволяющий отличать их от особей, развившихся в «нормальных» условиях. Поэтому нам кажутся малообоснованными утверждения тех авторов, которые стремятся показать, что пребывание на территориях, обогащенных такими микроэлементами, как никель, медь, хром и др., имеет первостепенное значение для физиологии и организации *всех* животных, в том числе и домашних, и бывает первопричиной наблюдающихся у них заболеваний. Поднятый вопрос безусловно важен, но для подобного решения его (как это делает, например, Д. П. Малюга в работе 1950 г.) нет пока фактических оснований.

Мы считаем наблюдающееся в этом отношении различие между амфибиями и другими позвоночными понятным. Ведь только амфибии, личинки которых развиваются в воде, обогащенной тем или иным микроэлементом, находятся под его непосредственным влиянием. Связь других позвоночных с повышенным содержанием микроэлементов в почве косвенная.

Г а б л и ц а 2

Некоторые морфологические и физиологические показатели животных в районах с повышенным содержанием Ni и Cu

ВЛИЯНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ЖИВОТНЫХ

79

Вид	Возраст	Пол	Районы с повышенным содержанием	Относительный вес, %		Относительная длина кишечника, %	Количество грибов в 1 мл крови, тыс.
				сердца	печени		
Амфибии <i>Rana terrestris</i>	ad	♂	Ni Cu Cu	4,3±0,2 3,2±0,2 —	33,7±1,7 107,0±3,6 70,0±1,5 40,5±1,5	194±4,9 140±5,5 149±4,9 164±6,2	370±3,0 400±3,1 —
	juv	—	Контроль	—	—	—	—
<i>Bufo viridis</i>	ad	♂	Ni Cu Ni Cu	9,9±0,9 5,4±0,4 10,9 12,0±1,4	40,0±1,0 47,0±2,0 37,0±1,6 53,7±1,6 46,5	228 222 242 210±13,5 289	690 610 425 425 425
	juv	—	Контроль	—	—	—	—
Рептилии <i>Lacerta agilis</i>	ad	♂	Ni Контроль Cu	3,1±0,3 2,2±0,14 —	42,0±2,1 43,5 35,0	127±2,8 100±2,7 92	—
	juv	—	Контроль	—	20,8	87	1350 570
Птицы <i>Calidris minutus</i>	ad	♂	Ni Cu	17,7 19,1±0,72	39,8 48,5	—	—
	»	♂	Ni Cu	17,25±0,47 16,4	45,3±2,3 43,5	—	—
Млекопитающие <i>Citellus pygmaeus</i>	subad	♂	Ni Контроль Ni	4,16±0,10 4,17±0,14	46,6±1,4 50,0±1,3 49,1±1,2 56,0±1,0	719±14,1 710±15,7	3300±163 2880±120
	»	♀	Контроль	—	—	—	—
<i>Ariolica terrestris</i>	ad	♂	Ni Cu Контроль	3,15 3,73 4,1	30,8 44,0 35,6	603 598 653	3760 5300 5600

Растительноядные грызуны потребляют обогащенный элементами корм. Связь насекомоядных птиц и рентигий с растениями, содержащими повышенное количество элемента, тоже косвенная — через поедаемых насекомых.

Прежде всего, отметим те формы, на которых повышенное содержание элемента в почве, повидимому, совсем не скалывается. Нами обследовано свыше 100 видов птиц (около 1500 особей). Анализ этого материала дает нам право утверждать, что между птицами из районов, обогащенных медью и никелем, не существует различий, которые могли бы быть приписаны влиянию интересующего нас фактора. Сказанное заставляет нас считать, что у птиц, за очень редкими исключениями, повышенное содержание солей различных металлов в воде и почве не вызывает *заметных* отличий в анатомии и физиологии.

На представителях других классов наземных позвоночных мы можем показать, что повышенное содержание меди приводит к развитию более тяжелой печени, а повышенное содержание никеля, повидимому, тормозит ее рост. Это очень ясно проявляется уже на макроанатомии. Так, водяные крысы (*Arvicola terrestris*) из водоемов, обогащенных медью, имеют значительно больший индекс печени, чем зверьки из никелевых районов (повышение на 30% в среднем).

К сожалению, сусликов из «медного района» мы не исследовали, но сравнение веса печени сусликов, взятых с никелевого рудного поля, с контрольными (из того же района, но не приуроченными к залежам этого элемента) показывает, что и у этого вида поедание растений с повышенным содержанием никеля связано с уменьшением размеров печени. Как видно из таблицы, различия эти статистически достоверны. Очень показательно, что и рентигии, добываясь с территорий с повышенным содержанием никеля, обладают пониженным печеночным индексом, а с территорий с повышенным содержанием меди — резко повышенным. Факт этот можно объяснить только следующим образом. Насекомые, питаясь растениями с повышенным содержанием определенного микроэлемента, сами обогащаются им и передают его рентигиям. На последних он действует так же, как и на других позвоночных: медь способствует увеличению печени, никель, наоборот, тормозит ее рост.

Как указывалось выше, наиболее резкие отличия в размерах печени мы наблюдаем у амфибий. Из таблицы видно, что печеночный индекс у амфибий с медно-рудного поля настолько выше, чем у контрольных, что различия выявляются даже без биометрической обработки материала. Автор по одному лишь размеру печени безошибочно определял, взята ли та или другая особь из водоема, обогащенного медью, или нет.

Необходимо отметить, что повышенное содержание меди в водоеме не только способствует усиленному росту печени, но и изменяет развитие этого органа. Как нами было показано, у амфибий после окончания метаморфоза относительный вес печени или не меняется, или нарастает. У амфибий из «médных районов» относительный вес печени по мере роста особи значительно возрастает.

ВЫВОДЫ

- Повышенное содержание микроэлементов в водоеме, где происходит развитие животного, или в корме, который оно поедает, вызывает определенные изменения в их физиологии, внешним выражением которых являются изменение в скорости роста и развития и изменения в размерах печени.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ЖИВОТНЫХ

81

2. Наиболее отчетливо влияние микролементов оказывается на амфибиях, но в той или иной степени выявляется на представителях и других классов наземных и водоплавающих.

3. никель тормозит рост печени, медь усиливает его.

4. Повышенное содержание меди в водоеме, где проходит развитие амфибий, вызывает исключительно резкое увеличение размеров их печени. Это дает возможность безошибочно определить, добьга ли та или иная особь в водоеме, богатом медью, или нет. Следовательно, размеры печени амфибии могут служить индикатором меди.

Приведенные выводы делаются на основании обследования около 500 особей млекопитающих, 1500 особей птиц, 200 особей рептилий и 1000 особей амфибии.

Л. Г. Виноградова

МОЛЮДЕН В РАСТЕНИЯХ
В СВЯЗИ С ИХ СИСТЕМАТИЧЕСКИМ ПОЛОЖЕНИЕМ

Химический элементарный состав организмов так же характерен для определенных видов, как и другие (физиологические и морфологические) видовые признаки.

Идеи о связи химического элементарного состава организмов с их положением в эволюционной системе высказывались отдельными учеными еще в начале XVIII в. Однако до недавнего времени было распространено мнение, что животные и растения состоят из небольшого числа определенных химических элементов, называемых «биогенными».

Только с начала XX в. с развитием чувствительной и разнообразной методики химического анализа стали накапливаться точные данные по содержанию различных химических элементов в организмах.

На основании этих данных в настоящее время можно считать:

1) почти все химические элементы в разных количествах содержатся в организмах;

2) среднее содержание того или иного химического элемента бывает постоянным и специфическим для определенных видов, родов, семейств и т. д.;

3) изменение химического состава растений определенных видов в направлении увеличения или уменьшения содержания того или иного химического элемента приводит к появлению новых измененных морф, разновидностей или форм данного вида, такие изменения известны для растений, живущих на почвах, богатых цинком, галлийская флора, богатых селеном, - селеновые астрагалы и т. д.;

4) эти изменения под влиянием химизма среды являются одним из факторов эволюции организмов; изучение этой стороны влияния химического состава среды на организмы начато лишь недавно.

Химический состав отдельных видов имеет геохимический интерес только на фоне химического элементарного состава всего живого вещества. Закономерности распределения химических элементов в живом веществе изучены и описаны в работе Л. И. Виноградова (1935). В этой работе автор приводит примеры существования организмов, концентрирующих Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Sr и Ba. Эти определенные виды автор относит к группе организмов концентраторов — породообразователей. Они, как правило, концентрируют определенные химические элементы в сотни раз и более против их среднего содержания в живом веществе. Концентраторы второго порядка — организмы, концентрирующие определенные химические элементы в десятки — сотни раз.

К этой группе концентраторов относятся рассматриваемые нами в данной статье растения из семейства бобовых. Они, в свою очередь, подразделяются на два основных типа по характеру окружающей их среды. Несколько ниже мы к этому вернемся.

Мо растений в связи с их систематическим положением 83

В настоящее время связь между тонким химическим составом организмов и их положением в эволюционной системе может быть показана на многих примерах.

В этом направлении был сделан ряд интересных выводов А. Н. Виноградовым в его работе «Химический элементарный состав организмов моря». Придавая большое значение среди в смысле ее химизма, автор показал, что отдельные классы морских организмов, как растений, так и животных, отличаются специфическим, единственным только им химическим составом. Он приводит многочисленные случаи концентрации химических элементов организмами определенных видов. Так, например, накопление иода, характерное для водорослей, особенно высоко в определенных семействах и видах. Цинк концентрируется всеми Mollusca, но особенно богаты им представители семейства Ostreidae, например, *Ostrea edulis* и др. Концентрируется и медь всеми Mollusca, среди которых концентрация меди особенно высока у Септаторода (*Octopus*). Очень характерно содержание ванадия в асцидиях. Его содержание в организмах из семейства Ascidiidae и Cionidae достигает $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ на живой вес.

Для животных и растений сущи среди отдельных работ и разрозненных случайных данных представляет интерес исследование А. Н. Виноградова о содержании марганца в насекомых. Было подмечено закономерное распределение марганца у разных подсемейств семейства Formicidae (муравьи). Особенномного марганца концентрируют виды подсемейства Camponotinae, среди которых, в свою очередь, выделяется род *Formica* и, особенно, вид *Formica rufa* L., содержащий до $6,5 \cdot 10^{-2}\%$ Mn на живой вес.

А. Н. Виноградов дал определение двух типов концентрации химических элементов в организмах.

1 тип. Организмы в местности с высоким содержанием определенного химического элемента в себе концентрируют его (хотя и в разной степени). Этот тип концентрации встречается главным образом на месторождениях определенных химических элементов и может служить поисковым признаком для данного химического элемента.

2 тип. Среди организмов, обитающих в данной местности с высоким или низким содержанием определенного химического элемента, лишь определенные виды концентрируют этот элемент.

Второй тип концентрации указывает на физиологическую потребность организма в определенном химическом элементе. Действительно, в таких случаях мы яснее видим тесную связь между морфологическими признаками вида, его физиологическими особенностями и химическим составом.

Изучая спектрально золу различных деревьев в 1900 г., Демарсан (Demarsan) обнаружил в ней, наряду с V, Cr, Si, Al, Mn, Zn, и молибден. Он приписал, однако, его нахождение в золе загрязнению.

С этого времени молибден неоднократно отмечался в различных растениях рядом авторов.

Первые количественные систематические определения молибдена в растениях, животных, воде и т. д. были сделаны Тер Мёленом (H. Ter-Meulen, 1931), который продолжил работу Жориссена (Jorissen), открывшего молибден в золе различных бельгийских углей. Молибден мог быть привнесен в угли из пород, но мог быть и составной частью золы растений, из которых произошли угли.

Несмотря на очень сложный и трудоемкий метод анализа, при котором возможны были загрязнения и потери, Тер Мёлен получил значительное количество материалов, дающих первое представление о распространении молибдена в биосфере.

Таблица 1

Содержание Mo в растениях

Растение	Количество Mo, в % на сухой вес	Части растения	Местность
Семейство бобо-вых			
Клевер красный	3,8·10 ⁻⁴	Надземная часть	Франция
» »	4,7·10 ⁻⁴	Все растение	Казань
» »	1,0·10 ⁻⁴	» »	Московская обл.
» »	1,7·10 ⁻⁴	Надземная часть	СССР » »
» »	2,0·10 ⁻⁴	Корни	» »
» »	1,0·10 ⁻³	Клубеньки	Казань
» »	7,4·10 ⁻⁵	Все растение	Шотландия
» »	2,0·10 ⁻⁴	» »	Голландия
» »	5·10 ⁻⁵	» »	Калифорния, США
» »	3,5·10 ⁻⁴		
Фасоль	3,8·10 ⁻⁴	Надземная часть	Франция
Вика	4,3·10 ⁻⁴	То же	»
» »	2,5·10 ⁻⁴	Клубеньки	СССР, Казань
Бобы	4,4·10 ⁻⁴	» »	Франция
Горох	3·10 ⁻⁵	Листья	Голландия
» »	2·10 ⁻⁴	Корни	»
Люцерн синий	4,0—8,0·10 ⁻⁴	Клубеньки	»
Люцерна	1,7·10 ⁻³	Надземная часть	СССР, Москва
Люцерна **	4,6·10 ⁻⁵	То же	» »
Люцерна **	8·8·10 ⁻⁵	» »	Нью-Джерси, США
» »	8,5·10 ⁻⁵		Калифорния
Другие семейства			
Морковь	6,7·10 ⁻⁵	Надземная часть	Франция
Гречиха	7,8·10 ⁻⁵	То же	»
Кукуруза	9,0·10 ⁻⁵	» »	»
Прикс германский	1,0·10 ⁻⁴	» »	»
Чистотел	1,3·10 ⁻⁴	» »	»
Свекловица	1,5·10 ⁻⁴	» »	»
Подорожник	1,7·10 ⁻⁴	» »	»
» »	n·10 ⁻⁵	» »	Испания
» »	3,0·10 ⁻⁵	» »	СССР, Москва
Мальва	2,4·10 ⁻⁴	» »	Франция
Жеруха	2,8·10 ⁻⁴	» »	»
Горчица	4,0·10 ⁻⁴	» »	»
Камыши	4,4·10 ⁻⁵	» »	Шотландия
Вереск	2,0·10 ⁻⁵	» »	»
Табак	1,6·10 ⁻⁵	» »	Голландия
Цветная капуста	2,0·10 ⁻⁶	Листья	Англия
» »	5,0·10 ⁻⁴		
» »	2·10 ⁻⁶	» »	
» »	6·10 ⁻⁴		
Салат	6,0·10 ⁻⁶	» »	»
Плаун	2,9·10 ⁻⁵	Все растение	Киев
Краинка	9,0·10 ⁻⁵	» »	Московская обл.
<i>Galinsoga parviflora</i> . . .	9,0·10 ⁻⁵	» »	Забайкалье
Шалфей	6,0·10 ⁻⁵	» »	Киев
Череда	1,4·10 ⁻⁴	» »	Москва
Ромашка	1,0·10 ⁻⁴	» »	»

* Среднее из 35 определений.

** Среднее из 24 определений.

МО РАСТЕНИЙ В СВИЗИ С ИХ СИСТЕМАТИЧЕСКИМ ПОЛОЖЕНИЕМ

85

Таблица 1 (продолжение)

Растение	Количество Мо, в % на сухой вес	Части растений	Местность
Сушеница болотной	4,0·10 ⁻¹	Все растение	
Толокнянка	п.10 ⁻⁶	" "	СССР {
Полынь	3,0·10 ⁻⁵	" "	Казань
Номидоры	9,0·10 ⁻⁶	Надземная часть	Калифорния
Папоротник	1,0·10 ^{-4*}	Все растение	Ленинград
Стрелолист	2,0·10 ^{-4*}	" "	СССР {
Клен	2,0·10 ^{-4*}	Листья	»
Гвоздика	3,0·10 ^{-4*}	Все растение	{ " "
Лимон	3,6·10 ⁻⁵	Листья	Калифорния
"	2,6·10 ⁻⁵	Стебли	"
<i>Lemna minor</i>	1,6·10 ⁻¹	Все растение	{ Киев
" <i>gibba</i>	1,8·10 ⁻¹	" "	"
" <i>trisulca</i>	1,7·10 ⁻¹	" "	СССР { Петергоф
" <i>arrhiza</i>	6,0·10 ⁻⁵	" "	"
" <i>Polyrhiza</i>	4,0·10 ⁻⁵		"

* Мо в % на зелену

Метод определения молибдена, которым пользовался автор, приведен уже в нашей ранее опубликованной статье (1950 г.).

Среди большого числа изученных им растений привлекают внимание различные виды из семейства бобовых, содержащие молибдена в среднем на порядок выше, чем растения из других семейств (см. табл. 1 и 2).

В этой работе автор обращает внимание на широкое распространение молибдена в организмах, хотя и в малых количествах, и указывает на вероятную важность этого элемента для жизни растений, так как он концентрируется главным образом в семенах и луковицах.

Годом раньше, в 1930 г., Бортельс (Bortels), изучая влияние молибдена на развитие азотобактера, нашел, что молибден необходим для нормального роста азотобактера.

В 1932 г. Тер Мезен изучил содержание молибдена в водном папоротнике *Azolla*, живущем симбиотически с *Anabaena azollae*, фиксирующей азот. Оказывается, что по сравнению с содержанием молибдена в воде бассейна системы канала Дельфт — 9·10⁻⁸%, папоротник концентрирует молибден до 1·10⁻⁴% на сухой вес. Доказать, что накопление молибдена связано с функцией фиксации азота микроорганизмом, живущим в клетках папоротника *Azolla*, удалось лишь в 1940 г. Бортельсу, который вырастил папоротник без *Anabaena* и установил, что без *Anabaena* молибден не является необходимым для развития и роста водного папоротника.

Растения из семейства бобовых, как правило, также находятся в симбиозе с клубеньковыми бактериями, фиксирующими азот воздуха.

Так, впервые было сделано предположение о связи концентрации молибдена в бобовых растениях с его возможным участием в процессе азотфиксации.

В 1940 г., несколько упростив метод определения, Берtrand (D.Bertrand) изучил содержание Мо в различных организмах и т. д. Метод его также был приведен в нашей статье (1950). Автор определил содержание Мо в ряде растений: в надземных вегетативных частях, а также в семенах и различных других органах (табл. 1 и 2). Его работы также подтвердили накопление Мо в бобовых растениях Франции. Автор более детально изучил

Г а б л и ц а 2

С о д е р ж а н и е М о в с е м е н а х р а с т е н и й

Растение	Количество Мо в % на сухой вес	Количество Мо в % на сухом весе	Местность
Семейство бобовых			
Турецкий горох	8,7-9,4·10 ⁻³		Голландия
Мелкие бобы	5,5·10 ⁻³		"
Красная фасоль	4,6·10 ⁻³		"
Белая фасоль	4,3·10 ⁻³		"
Фасоль		4,5·10 ⁻³	Индия
Фасоль*		9,6·10 ⁻³	СССР, Кавказ
Зеленый горошек		3,1-2,6·10 ⁻³	Голландия
Горох «Лига пенитон»		1,2·10 ⁻³	
» «Верх Мандорф»		1,0·10 ⁻³	СССР { Москва
» «Капитал»		1,0·10 ⁻³	Казань
»		8,0·10 ⁻³	"
Чечевица	1,9·10 ⁻³		Голландия
»		9,0·10 ⁻⁵	{ Казань
»		7,0·10 ⁻⁵	"
Люпин синий		3,0·10 ⁻³	Москва
Вика		1,3·10 ⁻³	СССР { Казань
Вика льговская		8,0·10 ⁻⁴	"
Люцерна		1,0·10 ⁻³	"
Клевер		3,0·10 ⁻³	"
Эспарцет, вика, соя, фасоль белая, турецкий горох, бобы		8,6·10 ⁻⁵	Франция
Горох, клевер, белый люпин, донник сибирский		4,7·10 ⁻³	
		3,2-7,6·10 ⁻³	"
Другие семейства			
Рожь	7,2-6,2·10 ⁻⁵		Голландия
»		7,3·10 ⁻⁵	СССР, Забайкалье
Кукуруза	5,8·10 ⁻⁵		Голландия
»		4,4·10 ⁻⁵	СССР, Кавказ
Пшеница	2,3·10 ⁻⁵		Голландия
»		9,6·10 ⁻⁵	СССР { Забайкалье
»		2,7·10 ⁻⁵	Казань
Овес	1,8·10 ⁻⁵		Голландия
»		2,0·10 ⁻⁵	СССР { Казань
»		1,0·10 ⁻³	Забайкалье
»		3,5·10 ⁻⁵	Франция
Ячмень	3,2·10 ⁻⁵		Голландия
»		1,0·10 ⁻³	СССР, Забайкалье
Рис с кокурой	4,4·10 ⁻⁵		Голландия
» без кокуры	4,7·10 ⁻⁵		"
»		1,0-7,2·10 ⁻⁵	Индия
Лен		3,0·10 ⁻⁵	
Катальна		7,0·10 ⁻⁵	СССР { Москва
Суреница	6,0·10 ⁻⁵		Сочи
Яблоня	1,7·10 ⁻⁵		Голландия
Сахарная свекла		5,6·10 ⁻⁵	"
Подорожник		5,8·10 ⁻⁵	Франция
Виноград		8,0·10 ⁻⁶	"
Кокосовый орех (обезжиренный)		8,0·10 ⁻⁶	Голландия

* Среднее из 15 определений.

МО РАСТЕНИЙ В СВЯЗИ С ИХ СИСТЕМАТИЧЕСКИМ ПОЛОЖЕНИЕМ

87

Таблица 2 (продолжение)

Растение	Количество Mo в % на дигидро	Количество Mo в % на сухой вес	Местность
Абрикосы (мятоты)		$7,0 \cdot 10^{-6}$	Голландия
Баданы (кофура)		$7,0 \cdot 10^{-6}$	"
Миндаль финикен		$6,0 \cdot 10^{-6}$	"
Кофе (зерна)		$5,0 \cdot 10^{-6}$	"
Бобы (без кофуры)		$4,0 \cdot 10^{-6}$	"
Финики		$2,0 \cdot 10^{-6}$	"
Перец черный		$2,0 \cdot 10^{-6}$	"
Ибиски (без кофуры)		$1,0 \cdot 10^{-6}$	"

распределение молибдена в семенах, показав, что он концентрируется в зародыши бобов до $5,3 \cdot 10^{-6}\%$ на сухой вес, тогда как в семядолях бобов его лишь $2,0 \cdot 10^{-1}\%$ на сухой вес.

Для получения средних данных, характерных для химического состава определенных видов растений, нужно иметь материал из различных мест. Однако систематического изучения содержания Mo в различных растениях не ведется. Как правило, определения Mo в растительности касаются или районов с повышенным его содержанием в почвах, породах и растительности или районов, где из-за молибденовой недостаточности не произрастают те или иные культивируемые растения.

При изучении причины заболевания молочного рогатого скота в Англии (Соммерсет) «leartness» — болезнью, получившей теперь более распространенное название «молибденоз», после многих лет исследований было найдено, что это заболевание вызывается очень высоким содержанием молибдена в настбищной растительности. Местные почвы подстигались отложениями Нижнего Тиесса, богатыми молибденом, и в них содержание молибдена было найдено столь высоким, как $1,0 \cdot 10^{-3} — 1,0 \cdot 10^{-2}\%$ на сухой вес, что в 10—100 раз превышает среднее нормальное содержание Mo в почвах (Ferguson, Lewis a. Watson, 1940).

Содержание молибдена в растениях с этих почв не соответствует характерному, обычному содержанию этого элемента в растительности, но и в данном случае сохраняется особенность распределения молибдена в различных видах растений. Наиболее высокое содержание Mo отмечалось в бобовых, а именно в клевере — $1,0 \cdot 10^{-2}\%$ на сухой вес, но и в остальных растениях содержание молибдена было повышенено, хотя большей частью в десятки, а не в сотни раз, как у клевера.

Это обстоятельство даже вызвало предложение для борьбы с молибденозом избегать посева клевера и других бобовых на таких настбищах.

Области с высоким содержанием Mo в почвах или с нормальным его содержанием, но высоким процентом растворимого Mo, известны для ряда мест земного шара. Наиболее изучены такие области в Центральной Калифорнии — долина Сан-Хоакин (Barshad, 1948).

Определения содержания молибдена в растениях — листьях и стеблях с различных почв в этой области онятъ-таки не дают нам представления о нормальном среднем содержании молибдена, но тот же характер распределения молибдена у разных видов сохраняется и здесь. Например, *Vicia americana* содержит Mo $2,2 \cdot 10^{-2}\%$, *Medicago hispida* — $2,0 \cdot 10^{-2}\%$, тогда как злаки *Triticum vulgare* и *Avena Sativa* — соответственно $2,7 \cdot 10^{-3}\%$ и $5,0 \cdot 10^{-4} — 2,0 \cdot 10^{-3}\%$ на сухой вес. Другие злаки содержат молибдена еще меньше (равнительно) — *Hordeum vulgare* — $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ и *Sorghum*

6

rulgare — $4,0 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес. Таким образом, бобовые содержат в этих условиях (содержание Mo в почве достигает $n \cdot 10^{-3}\%$ на сухой вес, причем от $3-6 \cdot 10^{-4}\%$ растворимого молибдена) наибольшее количество молибдена.

Сравнение показало, что содержание молибдена в люцерне из области Кери Каунти в Калифорнии, где наблюдалась надеж скота от заболевания, похожего на молибденозис, составляло $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ на сухой вес, тогда как его содержание в люцерне из области Дэвис, где скот был здоров, составляло лишь $8,5 \cdot 10^{-5}\%$ на сухой вес, т. е. нормальное среднее содержание молибдена для наземных частей люцерны (Britton a. Goss, 1946).

Большое количество данных по содержанию молибдена в различных растениях Южной Америки (Колумбия), Аляски, разных штатов Северной Америки приводят в своей работе Робинсон и Эддингтон (Robinson a. Edgington, 1948).

Часть этих данных касается «седеновых» областей, где, паряду с высоким содержанием селена, растения концентрируют и молибден, который поглощается растениями в тех же условиях целочности почвы, что и селен. При сравнении семян гороха, ячменя и кукурузы из «седенового» района Колумбии видно, что содержание Mo в горохе наибольшее — $8,9 \cdot 10^{-3}\%$ на сухой вес, по сравнению с $9,9 \cdot 10^{-4}\%$ и $9,0 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно для ячменя и кукурузы.

Можно также указать на повышение содержания молибдена в растениях Аляски, например, в овсе до $3,1 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес.

Среднее содержание молибдена в люцерне (сено) из четырех штатов Америки — Аризоны, Мериленда, Виргинии и Северной Каролины (всего девять образцов) составляет $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес, что выше среднего содержания этого элемента для наземных частей люцерны.

Лично выделяются также растения из Колорадо, выросшие на песчаниках Моррисонской формации и содержащие до $4,1 \cdot 10^{-3}\%$ Mo на сухое вещество в иглах сосны. Все эти данные нами не включены в таблицы как не характерные для среднего нормального содержания Mo в растениях.

Материалы о районах с недостаточностью молибдена мы также не будем подробно обсуждать, так как большей частью известные нам аналитические данные о содержании молибдена относятся к различным, главным образом культурным растениям, выращенным в оранжереях в вегетационных сосудах.

Ограничимся приведением нескольких примеров. Клевер, выращенный в сосудах на пяти различных калифорнийских почвах, содержал (среднее для 10 образцов) — $9,0 \cdot 10^{-5}\%$ на сухой вес (наземные части), а садовый горошек (среднее для 20 образцов с пяти различных почв) — $2 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес (Stout, Meagher, Pearson a. Johnson, 1951).

Для местностей с нормальным средним содержанием Mo в растительности почты нет определений. Немногие известные нам данные в этой области сведены нами в табл. 1 и 2.

Содержание Mo в растительности Советского Союза мы изучали в 1940 г. Нами был разработан новый вариант родошного метода определения малых количеств молибдена в растениях и почвах, который описан в нашей статье (1950 г.).

Результаты исследований совпадли с ранее полученными для растений Голландии, Франции и т. д. Растения из семейства бобовых также отличались наибольшим содержанием молибдена, в среднем на порядок выше его содержания в различных растениях других семейств.

Изучая более подробно распределение молибдена в разных органах растений, мы обнаружили самое высокое содержание его в клубеньках

МО РАСТЕНИЙ В СВЯЗИ С ИХ СИСТЕМАТИЧЕСКИМ ПОЛОЖЕНИЕМ

89

бобовых, что еще раз подтвердило наличие связи между концентрацией Mo в бобовых растениях и фиксацией азота.

Содержание молибдена в клубеньках превосходит содержание его в семенах иногда на целый порядок, достигая $n \cdot 10^{-3}\%$ на сухой вес клубеньков. Растения брались с почвы, где анализом был установлен, например, для овса, обычный порядок содержания Mo в небобовых растениях — $n \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес (см. табл. 1 и 2).

Некоторую тенденцию к повышению содержания Mo можно отметить в растении из семейства сложноцветных и крестоцветных.

Впервые нами были получены данные о содержании молибдена в водном растении — риске (Белла), собранной в прудах под Киевом и Ленинградом. Повышенное содержание Mo в риске отмечается в тех видах, которые содержат также много марганца.

Некоторое представление о постоянстве среднего химического состава растений в определенных условиях среды дают наши материалы о содержании молибдена в люцерне. В течение трех лет (1949—1951) высеванные на поле Тимирязевской сельскохозяйственной академии (под Москвой) растения собирались осенью, а в 1951 г. три раза — в июне, августе и сентябре, и в них определяли содержание молибдена.

В 1949 г. содержание Mo колебалось от $3,0 \cdot 10^{-5}$ до $8,3 \cdot 10^{-5}\%$; в 1950 г. — от $4,0 \cdot 10^{-5}$ до $6,0 \cdot 10^{-5}\%$, в 1951 г. — от $3,0 \cdot 10^{-5}$ до $6,0 \cdot 10^{-5}\%$ в июне, от $3,0 \cdot 10^{-5}$ до $7,0 \cdot 10^{-5}\%$ в августе и от $3,0 \cdot 10^{-5}$ до $8,0 \cdot 10^{-5}\%$ в сентябре на сухой вес надземных органов. Среднее для 35 образцов растений за три года составляет $4,6 \cdot 10^{-5}\%$ на сухой вес.

Мы видим, как незначительны колебания содержания молибдена в растениях одного и того же вида с одной почвы в течение ряда лет.

Содержание Mo в семенах люцерны было определено в 1951 г. и составило $4 \cdot 10^{-10}\%$ на сухой вес семян.

Концентрирование молибдена бобовыми в настоящее время получило объяснение. Ряд наблюдений показал, во-первых, что молибден играет роль катализатора в процессе азотфиксации клубеньковыми бактериями, живущими на корнях бобовых растений, и, во-вторых, что молибден участвует в редукции нитратов в растениях — в его отсутствие не происходит образования белков. Этот процесс редукции особенно важен для бобовых, содержащих среди растений исключительно высокое количество азота — белков.

Однако все определения содержания молибдена, сделанные до сих пор, относятся главным образом к травянистым растениям как культурным, так и дикорастущим.

Совершенно не были изучены деревья и кустарники, растущие в субтропиках и тропиках, хотя для некоторых из них было установлено наличие клубеньков на корнях.

Без этих данных невозможно было говорить о содержании Mo, как видовом признаке данного семейства.

По одной из современных систем семейство бобовых Leguminosae, содержащее около 12 000 видов, подразделяется на три подсемейства:

I. Mimosoideae Taub., насчитывающее около 500 видов, главным образом тропических деревьев.

II. Caesalpinoideae Taub., около 900 видов, главным образом растений тропиков и субтропиков как деревьев, так и кустарников.

III. Papilionatae Taub., составляющее главную массу этого семейства — более 10 000 видов, к которым относятся наши травянистые бобовые, а также ряд кустарниковых и древесных пород субтропиков.

Габарита 3

Содержание Мo в семенах кустарников и деревьев (сем. Leguminosae)

(в - на сухой вес семян)

Растение	Место сбора	Среднее содержание Mo
I. Подсемейство Мимозоиды Таки		
Лимонник лапчатый <i>Albizzia Julibrissin</i> Durazz.	Никитский ботанический сад	1-10 ⁻³
II. Подсемейство Радужниковые Таки Таки		
Колено <i>Gentianeae</i> Brong.		
Ракитник спиреевидный <i>Cytisus sessilifolius</i> L.	Никитский ботанический сад	2-10 ⁻⁴
Ракитник Гильбернгера <i>Cytisus Gilberni</i> Brigg.	Минхор	7-10 ⁻⁴
Дрок испанский <i>Spartium junceum</i> L.	Минхор	3-4-10 ⁻⁴
Бобовник алагириодий <i>Laburnum anagyroides</i> Medik.	Никитский ботанический сад	8-10 ⁻⁴
Бобовник алагириодий <i>Laburnum anagyroides</i> Medik.	Минхор	9-10 ⁻⁴
Бобовник Веттера <i>Laburnum Watereri</i>	Никитский ботанический сад	1-10 ⁻³
Прок астенский <i>Genista astenensis</i> D. C.	То же	1-10 ⁻³
Неттерия почконосная <i>Pettetia ramentacea</i> Prsl.	» »	1-10 ⁻³
Колено <i>Galegeae</i> Brong.		
Карагана деревоидная <i>Caragana arborescens</i> L.	Никитский ботанический сад	8-10 ⁻⁵
Пузырник деревоидный <i>Cotyledon arborescens</i> L.	Минхор	2-10 ⁻⁴
Аморфа кустарниковая <i>Amorpha fruticosa</i> L.	Никитский ботанический сад	2-10 ⁻⁴
Аморфа калифорнийская <i>Amorpha californica</i> Nutt.	То же	3-10 ⁻⁴
Гладиолия китайская <i>Wistaria sinensis</i> Sims (D. C.)	Минхор	3-10 ⁻⁴
Гладиолия великолепная <i>Wistaria pulcherrima</i> D. C. v. <i>magnifica</i> Hering.		
Робиния шипистоволосая <i>Robinia hispida</i> L.	Никитский ботанический сад	4-10 ⁻⁴
Робиния ложнодактиль <i>Robinia Pseudacacia</i> L.	Минхор	2-10 ⁻⁴
Индигоферка <i>Indigofera pulchella</i>	Никитский ботанический сад	5-10 ⁻⁴
Колено <i>Sophoreae</i> Spreng.	То же	5-10 ⁻⁴
Софора японская <i>Sophora japonica</i> L.	» »	2-10 ⁻⁴
» викторианская <i>Sophora victoriae</i>		
Панея		
III. Подсемейство Саесалпиниоиды		
Иудино дерево <i>Cercis siliquastrum</i> L.	Минхор	6-10 ⁻⁵
Цезальпиния джунджа <i>Caesalpinia Gillei</i> Wall.	Никитский ботанический сад	6-10 ⁻⁵

МО РАСТЕНИЙ В СВЯЗИ С ИХ СИСТЕМАТИЧЕСКИМ ПОСОБИЕНИМ

91

Таблица 3 (продолжение)

Растения	Место сбора	Среднее содержание Mo
Гледичия каспийская <i>Gleditschia caspia</i> "обыкновенная" <i>Gleditschia triacanthos</i> L.	Никитский ботанический сад То же	$7 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$
Гледичия обыкновенный <i>Gleditschia triacanthos</i> L.	Минхор	$8 \cdot 10^{-5}$
Гладиолина японская <i>Gleditschia japonica</i> Mig.	Никитский ботанический сад	$1 \cdot 10^{-4}$
Среднее		$4,0 \cdot 10^{-4}$

Этотом 1952 г. нами были собраны семена деревьев и кустарников семейства бобовых в Крыму, а также были получены семена их из Никитского ботанического сада им. В. М. Молотова (Ялта).

Среди анализированных растений были растущие на песках ценообразующие на берегу моря, на каменистых склонах Ай-Петри и на садовой почве.

Семена растений озолялись и зола переводилась в раствор, как это указано в нашей предшествующей работе.

Молибден был определен в семенах 26 видов бобовых, которые относились ко всем трем подсемействам семейства Leguminosae.

Полученные данные приведены в табл. 3.

На рассмотрение этих данных прежде всего видно, что среднее содержание молибдена в семенах древесных и кустарниковых видов высокое. Оно составляет $4,0 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес семян.

По если сравнивать содержание молибдена для растений отдельных подсемейств, то видна характерная особенность распределения молибдена.

К сожалению, на основании одного лишь определения для подсемейства Mimosoideae нельзя делать каких-либо окончательных выводов. Можно только отметить, что содержание молибдена в *Abrusca Julib.* близко к верхнему пределу содержания молибдена в бобовых.

Иначе обстоит дело с подсемейством Caesalpinoideae. Среднее содержание молибдена в их семенах не характерно для семейства бобовых — $7,5 \cdot 10^{-5}\%$ на сухой вес.

Для подсемейства Papilionatae имеются средние данные — $5 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес, точно совпадающие с ранее известными средними данными для травянистых растений этого подсемейства из разных мест земли, уже приведенными мною выше.

Мы видим далее, что содержание молибдена специфично и в пределах более мелких систематических единиц, а именно — группы родов или колен.

Колено Sophoreae, которое Энглер и Прантл считают переходным к подсемейству Caesalpinoideae, содержит $2 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес, т.е. ниже среднего содержания Mo для этого подсемейства.

Самое высокое содержание Mo в растениях из колена Genisteae — $9 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес, в колене же Galegeae оно в среднем $3 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес.

Сопоставляя эти данные с содержанием Mo в травянистых растениях из семейства бобовых, надо иметь в виду, что последние относятся к этому же подсемейству Papilionatae, но к разным коленам, а именно, Trifolieae, Vicieae и Phasoleae.

В результате можно прийти к следующим выводам.

Новейшее содержание молибдена, свойственное травянистым бобовым, подтверждается также и для деревьев и кустарников подсемейства Papilionatae, отличающихся от травянистых растений физиологическим обменом, но также имеющих на корнях клубеньки. Это в свою очередь еще раз подтверждает связь между содержанием молибдена и азотфиксацией.

Новейшее содержание молибдена в семенах подсемейства Caesalpinoideae служит физиологическим и химическим доказательством в пользу выделения этого подсемейства в самостоятельное семейство по морфологическим признакам, как это делают некоторые авторы. Колено Sophorae из подсемейства Papilionatae, которое по морфологическим признакам представляет собой переходное звено между подсемействами Papilionatae и Caesalpinoideae, содержит также и среднее количество Mo.

Относительно подсемейства Mimosoideae можно все же предположить, что очень высокое содержание Mo в *Albizia Julibrissin* сближает это подсемейство с подсемейством Papilionatae. Определение содержания Mo в этой акации из Таджикистана дало еще более высокое число — $3 \cdot 10^{-3}$ %, на сухой вес.

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А. И. Химический элементарный состав организмов и периодическая система Менделеева. Тр. Биохим. лабор., III, 1935.
 Виноградов А. И. Марганец в насекомых (Formicidae). ДАН СССР, 14, № 6, 1937.
 Виноградов А. И. Биохимические пропинции и эпидемии. ДАН СССР, 18, № 4—5, 1938.
 Виноградов А. И. Биохимические пропинции. Тр. Юбилейной сессии АН СССР (100 летие со дня рождения В. В. Докучаева), 1948.
 Виноградов А. И. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, 1950.
 Виноградов А. И. и Виноградова Х. Г. Молибден в почвах СССР. Докл. АН СССР, 62, № 5, 1949.
 Виноградова Х. Г. О содержании молибдена в растениях семейства Leguminosae. ДАН СССР, 40, № 1, 1943.
 Виноградова Х. Г. Определение малых количеств молибдена в почвах, растительных и животных организмах. Сб. «Методы определения микрэлементов». Изд. АН СССР, 1950.
 Виноградова Х. Г. и Цробков А. А. О возможной связи недостатка Mo и так называемого «клевероутончения». ДАН СССР, 68, № 2, 1949.
 Bartrh ad I. Molybdenum content of pasture plants in relation to toxicity to cattle. Soil Sci., 66, № 3, 1948.
 Bertrand D. Contribution à l'étude de la diffusion du molybdène chez les végétaux. Annales de l'Institut Pasteur, 64, № 4, 1940.
 Bortels H. Molybdän als Katalysator bei der biologischen Stickstoffbindung. Arch. Mikrobiol., 1, 1930.
 Bortels H. Importance of Mo for N-fixing Nostocaceae. Arch. Mikrobiol., 11, 155—186, 1940.
 Britton J. W. a. Goss H. Chronic molybdenum poisoning in cattle. Journ. Amer. Vet. Med. Assoc., 108, 1946.
 Evans H. J. The importance of Mo in fertilizer. Agricultural Chemicals, V, № 8, 1950.
 Evans H. J. a. Purvis E. R. Molybdenum status of some New Jersey soils with respect to alfalfa production. Agron. J., 43, 70—71, 1951.
 Ferguson W. S., Lewis A. H. a. Watson S. J. The teart pastures of Somerset, cause of teartness and its prevention. Imp. Chem. Industries, Jealott's Hill Res. Sta. Bull., № 1, 28, 1940.
 Mitchell R. L. a. Scott R. O. Concentration methods in spectrographic analysis. II Recovery of thace Constituents in plant materials and soil extracts by mixed organic reagents. J. Soc. Chem. Industry, 66, IX, № 9, 1947.

- Mueller E. G. Importance of molybdenum in the Nitrogen Metabolism of micro organisms and higher plants. *Plant & Soil*, 1, N 4, 1948.
- Robinson W. O. a. Edgington G. L. Toxic aspect of molybdenum in vegetation. *Soil Sci.*, 66, N 3, 1948.
- Ruiz A. Santos a. Munoz M. Sanchez. Analytical data on *Plantago psyllium* seeds II Glucides, mineral salts and trace elements. *Anales fis y quim* (Madrid), 43, 1947.
- Stout P. R., Meagher W. R., Pearson G. A. a. Johnson C. M. Molybdenum nutrition of Crop plants I. The influence of phosphate and sulfate on the absorption of Mo from soils. *Plant & Soil* 11, N 1, 1951.
- Sundara Rao A. L. Distribution of trace elements in biological material. *J. Ind. Chem. Soc.*, 17, 1940.
- Ter-Meulen H. Sur la répartition du Mo dans la nature. Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas Tome 1, 4 Serie, XII, 1931.
- Vanselow A. P. a. Narayan Datta. Molybdenum deficiency of the citrus. *Soil Sci.*, 67, N 5, 1945.
- Walker R. B. Molybdenum deficiency in serpentine barren soils. *Science*, 468, N 2859, 1948.

В. И. Баранова и К. Г. Кулакова

СОДЕРЖАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТОРНЕВОГО РИДА В НАЗЕМНЫХ РАСТЕНИЯХ

Вопрос о миграции радиоактивных элементов давно привлекает внимание исследователей. В. И. Вернадский (1934) подчеркивает резкое различие геохимических особенностей урана, тория и радия. В связи с этим он придает большое значение изучению биогенной миграции элементов торнеевого ряда, в состав которых входит изотоны радия (Th_X и MsTh_1) и тория (RaTh). В Биогеохимической лаборатории АН СССР, параллельно с систематическими определениями радия (Труды Биогеохим. лаб., VII, 1944), в течение ряда лет велись исследования над содержанием радиоактивных элементов торнеевого ряда в организмах. Чулем детальных наблюдений над содержанием радиоактивных элементов в водопитающим растении — ряске (*Lemna*) удалось доказать, что оно содержит в своем составе изотоны радия и не имеет изотонов тория (Юбилейный сб. памяти В. И. Вернадского, 1936). Это факт большого значения, так как он указывает на возможность различной подвижности изотонов радия и тория в биосфере. Следует отметить, что и в воде пруда, являющемся источником минерально-го питания ряски, равновесие между элементами торнеевого ряда нарушено (недостаток изотонов тория).

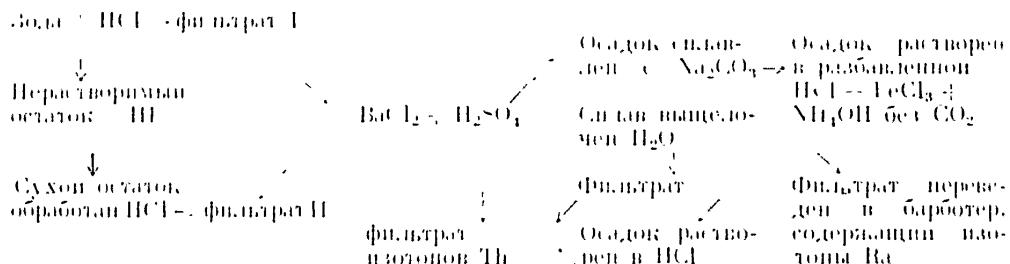
В дальнейшем нами взято было на исследование водяное растение — *Ceratophyllum demersum* (роголистник), растущее под водой и прекрепленное своими корнями к грунту. Это растение было собрано в заводях р. Клязьмы близ Богородска под Москвой. Собранный материал был обработан так же, как и ряска. Наблюдения показали, что RaTh , хотя и присутствует в роголистнике, но в недостаточном по отношению к равновесному с MsTh_1 количестве. Приводим полученные данные:

$$\begin{aligned} \text{Содержание Ra} &= 2,36 \cdot 10^{-12} \% \text{ на сухой вес} \\ " \quad \text{MsTh}_1 &= 7,65 \cdot 10^{-15} \% = 2,0 \cdot 10^{-5} \% \text{ в единицах Th} \\ " \quad \text{RaTh} &= 8,0 \cdot 10^{-16} \% = 7,4 \cdot 10^{-6} \% \text{, } " \quad " \quad " \end{aligned}$$

Необходимым звеном развития этого цикла работ было исследование наземных растений на содержание тех же радиоактивных элементов. Объектом исследования был выбран клевер — *Trifolium arvense*, выращенный на полевом участке Тимирязевской сельскохозяйственной академии и предоставленный нам А. А. Дробковым с опытной дележкой. Первый сбор был проведен в июле 1948 г., причем взяты были только наземные части растения. Через год с той же дележкой были взяты отдельно наземные части, корни и почва. Весь материал был высушжен до воздушно-сухого состояния, взвешен и озолен. Зола растений целиком переводилась в раствор.

СОДЕРЖАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАЗЕМНЫХ РАСТЕНИЯХ 95

Химическая обработка ведется по следующей схеме:



Определения на содержание радиоэлементов производились эманационным методом на компенсационной установке со струйным электрометром. Элементы ториевого ряда определялись по ThX для различных времен нахождения. Приводим средние числа из отдельных измерений (табл. 1).

Таблица 1

Сборщик	Содержание ThX в г/г в единицах равновесного Th	содержание Ra в г/г
<i>Trifolium arvense</i>		
Наземные части 1948 г	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$
» 1949 г	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-11}$
Корни 1949 г	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Почва	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-13}$

Из приведенных данных непосредственно получаем содержание Ra и RaTh в растениях и в почве. Наибольший интерес представляет выяснение вопроса, какое количество RaTh поступает непосредственно из почвы и какое образуется из усвоенного растением MsTh_1 .

Для определения отношения $\text{MsTh}_1 : \text{RaTh}$ необходимо производить наблюдения в течение длительного времени. Но, имея материал сбора двух лет с одной единицей, можно было произвести предварительные определения отношения $\text{MsTh} : \text{RaTh}$ путем сопоставления содержания RaTh в растениях сбора 1948 и 1949 гг.

Можно без существенной ошибки принять за начальный момент времени при расчете поступающего MsTh_1 и RaTh среднее время роста клевера, т.е. 1 июня. Изменение со временем содержания MsTh_1 и RaTh будет происходить согласно законам радиоактивного распада следующим образом:

$$M = M_0 e^{-\lambda_M^t}$$

$$R = R_0 e^{-\lambda_R^t} + \frac{M_0 \lambda_R}{\lambda_R - \lambda_M} (e^{-\lambda_M^t} - e^{-\lambda_R^t}),$$

где M — содержание MsTh_1 во время измерения t ; R — содержание RaTh во время измерения t ; M_0 — начальное содержание MsTh_1 ; R_0 — начальное содержание RaTh; λ_M — константа распада MsTh_1 ; λ_R — константа распада RaTh.

Для определения R_0 и M_0 необходимо иметь минимум два измерения для разных моментов времени t_1 и t_2 . Мы располагаем данными по определению RaTh в клевере сбора 1948 г. и в клевере сбора 1949 г. (табл. 2).

Таблица 2

Время измерения	Время сб. раст.	t_1	t_2	R_1	R_2
IX 1949 г.	VII 1948 г.	—	15 мес.	$7,2 \cdot 10^{-7}$ г/г Th	$7,6 \cdot 10^{-7}$ г/г Th
IX 1949 г.	VII 1949 г.	5 мес.	—	—	—

Если рассчитать содержание мезотория и радиотория на начальный момент, то получаем:

$$M_0 = 9,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/г Th}$$

$$R_0 = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/г Th}.$$

Наблюдения над накоплением RaTh в растворе мезотория, выделенного из растения сбора 1948 г., подтверждают предварительное число, полученное путем сопоставления содержания RaTh в клевере сбора 1948 и 1949 гг. Так, раствор MsTh_1 , через 5 мес. после осаждения дал при измерении содержание, равное $1,6 \cdot 10^{-7}$ г/г Th, что при пересчете на t_0 дает $9,6 \cdot 10^{-7}$ г/г Th.

Если бы весь радиоторий образовался в растении из усвоенного мезотория, то содержание последнего должно составлять для клевера сбора 1949 г. $80 \cdot 10^{-7}$ г/г. При таком содержании мезотория количество радиотория, накопленное в растворе MsTh_1 за 5 мес., должно равняться $12 \cdot 10^{-7}$ г/г, что в 7,5 раза больше определенного экспериментально ($1,6 \cdot 10^{-7}$ г/г).

Из сопоставления содержания MsTh_1 и RaTh в начальный момент получаем, что количество RaTh, захваченное растением из почвы, составляет около 80% от равновесного с MsTh_1 . Сопоставление отношения MsTh_1/Ra в почве и в растении показывает, что эти отношения очень близки, как это видно из табл. 3.

Таблица 3

Образец	Ra , г/г	MsTh_1 , г/г, в единицах Th	MsTh_1 и ее единицах	MsTh_1/Ra
Почва	$8,7 \cdot 10^{-13}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
Клевер	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Почва/Растение	10,8	9,6	9,6	0,89

Таким образом, можно утверждать, что в наземные части растения могут поступать из почвы как изотоны радия (Ra и MsTh_1), так и изотоны тория (RaTh) примерно в равновесных количествах. Следовательно, Ra , MsTh_1 и RaTh находятся в исследованной нами почве в доступном для растений подвижном состоянии.

Необходимо отметить, что в опытах с растениями, искусственно выращенными на жидкой питательной среде с добавлением азотокислого тория, наблюдается усвоение тория растением (ДАН СССР, 1939). Отсюда следует, что торий, находящийся в питательной среде в растворимом состоянии, усваивается растением наравне с другими химическими элементами. Большой интерес представляет изучение состояния в почве

СОДЕРЖАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАЗЕМНЫХ РАСТЕНИЯХ 97

родоначальников рядов распада — U и Th, так как радиоэлементы, поступление которых в растение доступно (Ra, RaTh , и RaTh), могут перейти в подвижную форму в процессе распада.

ВЫВОДЫ

Сопоставляя результаты определения радиоактивных элементов ториевого ряда в различных растениях, можно сделать следующие выводы:

1. Природные водопитающие растения не усваивают изотоны тория из воды, так как в ней нарушено равновесие между элементами ториевого ряда за счет недостатка изотонов тория.

2. Наземные растения усваивают изотопы радия и тория в количествах, пропорциональных содержанию их в почве.

3. Из искусственной жидкой питательной среды растения усваивают все элементы ториевого ряда.

4. Усвоение радиотория еще не служит доказательством подвижности тория в почве, так как продукты его распада могут приобрести подвижную форму в процессе радиоактивного распада.

ЛИТЕРАТУРА

- Баранов В. И. ДАН СССР, 24, № 9, стр. 945, 1939.
 Бруниовский Б. К и Кунашева К. Г. Юбилейный сборник им. В. И. Вернадского. Изд. АН СССР, 1936.
 Вернадский В. И. Очерки геохимии. Геогеонефтеиздат, 1934; Проблемы биогеохимии, 1934, Природа, № 5, 413, 1932; Тр. Биогеохим. лабор., VII, 98, 1944; Юбилейный сб. памяти В. И. Вернадского, 1936. Изд. АН СССР, стр. 191; ДАН, 24, № 9, 945, 1939.
 Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии, 1934.
 Вернадский В. И. «Природа», № 5, стр. 413, 1932.
 Кунашева К. Г. Тр. Биогеохимич. лаб., т. VIII, стр. 98, 1944.

С. М. Манская

ЛИГНИИ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГРУПП

Биохимическое изучение фенольных соединений привело нас к пониманию характера высоконолимерного соединения оболочки растительных клеток — лигнина. Мы показали конкретную необходимость изучения этого вещества в период его образования в живой клетке в связи с процессами обмена, характерными для этого периода (Манская, 1946—1949).

Мономерные ароматические соединения, участвующие в биохимических превращениях, предшествующих образованию лигнина, оказались близкими тем соединениям, которые были выделены в последнее время химическими методами из препаратов лигнина и из древесных олилок.

В результате ферментативного окисления этих соединений происходит образование конденсированных продуктов, характерных для строения лигнина.

Эти представления в настоящее время полностью подтверждены дальнейшими исследованиями С. М. Манской и сотрудников (1951—1954), М. С. Бардинской (1953), Н. Н. Одинцова и сотр. (1953—1954), Кудзина и Порда (Kudsia a. Nord, 1951), Стоуна (Stone, 1951, 1953) и многочисленными работами Фрейденберга (Freudenberg, 1950—1953).

Значительное содержание лигнина в растениях (30% от сухого вещества древесины), различия в его химическом составе по разным группам растений и его возрастные изменения показывают необходимость и глубокое значение всестороннего изучения лигнина в его онтогенезе и филогенезе. Но если в первом случае применение биохимических и химических методов исследования вполне доступно и эффективно, то во втором случае такого рода исследования очень затруднены. Мы не имеем до сих пор точных и тонких методов исследования лигнина в ископаемых породах, часто встречающегося там в незначительных количествах и в очень измененной форме.

Мы поставили задачу изучить лигнин в связи с реакциями, происходящими в живом организме при его образовании, а также с теми биохимическими реакциями, которые сопровождают его распад.

Глубоко конденсированное, обычно сильно измененное вещество ископаемой древесины (в основном лигнина) приобрело свои свойства в течение геологического периода времени и при сочетании сложных условий образования ископаемых пород. Однако пути превращения ископаемого лигнина могут быть изучены по аналогии с превращениями, сопровождающими его образование в живом организме или его распад на исходные соединения при воздействии микробов и грибов, его разрушающих. Но еще более важным нам кажется непосредственное изучение тех биохимических процессов, которые лежат в основе образования ископаемого лигнина. Таково, например, биохимическое изучение гуминовых веществ, послуживших исходным материалом для образования гумусовых углей.

В дальнейшем будет показано, что новые данные, полученные в этой области, тесно связаны с результатами изучения процессов окисления и конденсации фенольных соединений, изученных для живых и разрушенных растительных клеток.

В нашей непосредственной работе по изучению ископаемого лигнина, представляющей часть проблемы «органическое вещество древних пород», мы руководились принципами, выдвинутыми В. И. Вернадским и глубоко обоснованными в дальнейшем А. Н. Виноградовым.

В. И. Вернадский, основоположник новой отрасли геохимии — биогеохимии, в своих классических работах (1934, 1940) показал исключительное значение исследования химического состава организмов и накопления большого количества данных по их элементарному составу. Он выдвинул новую геохимическую проблему — изучение химического состава живого вещества, т. е. среднего химического состава живых организмов, в связи с геохимическими процессами, протекающими в земной коре. Эта проблема была в значительной мере решена А. Н. Виноградовым и его учениками и отражена в его фундаментальной монографии «Химический элементарный состав организмов моря» (1944).

В своей книге «Биогеохимические очерки» (1940, стр. 18) В. И. Вернадский пишет: «Химический элементарный состав организмов теснейшим образом связан с химическим составом земной коры; организмы приоравливаются к нему, исполняют в истории земной коры определенные функции. Их состав, как и их геологические функции, не случайны.

Решать биологические вопросы изучением только одного — во многом автономного — организма нельзя. Организм нераздельно связан с механизмом земной коры и должен изучаться в тесной связи с изучением земной коры. Автономный организм вне связи с земной корой реально в природе не существует. Его — для его понимания — надо брать в его среде, в земной коре (правильнее в биосфере).»

Образование различных каустобиолитов, согласно В. И. Вернадскому, связано с значительным преобладанием организмов определенного химического состава. Таким образом, первичные органические соединения материнского вещества нефти, каменного угля, торфа, битуминозных сланцев зарождаются еще в организмах.

В. И. Вернадский отмечает, что лигнин является одним из самых распространенных в биосфере тел, создаваемых жизнью. В ископаемых углях количество его производных колеблется, очевидно, прежде всего, в зависимости от состава организмов, давших начало углю. Таким образом, изучение исходных простых органических соединений и их биохимических превращений, в результате которых образуются высокополимерные соединения лигнина, является необходимой предпосылкой для биогеохимических заключений об ископаемом лигнине.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что основная масса ископаемых углей состоит из измененного растительного материала. Превращение растительного материала в ископаемый уголь (имеются в виду гумусовые угли, возникшие из наземной растительности) произошло в результате гумификации растительных остатков. Спор о целлюлозном и лигниновом происхождении углей сводится в большой мере к решению вопроса о происхождении гуминовых веществ. Мы не имеем возможности касаться здесь вопросов о происхождении ископаемых углей, подробно изложенных в монографии Ю. А. Жемчужникова (1948). Но мы должны уделить внимание новому направлению, возникшему в области изучения гуминовых веществ и имеющему непосредственное

отношение к предпринятым нами биохимическому и биогеохимическому исследованию лигнина.

Основоположники русского почвоведения В. В. Докучаев (1883), Н. А. Косячев (1886) и их последователь В. Р. Вильямс (1948) представляли гумусообразование тесно связанным с биологическими процессами. В то же время многие исследователи признавали участие биологических процессов лишь в первой фазе гумусообразования — разложения растительных остатков. Вторая фаза — образование высокомолекулярных гумусовых веществ — рассматривалась ими, как процесс физико-химический. Большое влияние на представления о гумусообразовании оказала в свое время созданная Ф. Фишером и Г. Шрадером (1922) «лигниновая теория» происхождения углей. Эта теория получила отражение в работах С. Ваксмана (Waksman, Stevens, 1928), представлявшего ядро гумусовых веществ, как «лигнопротеиновый комплекс». Последний образовался, по его мнению, в результате конденсации стойкой молекулы лигнина (остатки растений) с протеином (реинтезированной птиазмы микробов), сохраняя при этом черты строения и лигнина и протеина.

Современные взгляды на природу и происхождение гумусовых веществ получили другое направление. Согласно новым исследованиям С. С. Драгунова и сотрудников (1948), гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, заключающие в себе следующие компоненты: 1) ароматическое ядро, 2) органические азотсодержащие соединения в форме циклических групп и периферических аминокислот, 3) возможно, углеводный остаток. С. С. Драгунов предложил схему строения гуминовой кислоты — гетерополиконденсата, включающего указанные три вещества. Недавно В. Л. Кретович и Р. Токарева (1948) показали, что реакция взаимодействия сахаров и аминокислот при повышенных температурах представляет собой стойкий окислительно-восстановительный процесс, приводящий к образованию конденсированных продуктов. Эти процессы могут иметь место при образовании гуминовых веществ почвы. Что касается ароматического ядра гуминовых кислот, то, согласно новым данным М. М. Коноповой, оно может быть представлено веществами, не являющимися производными лигнина. Ею было показано (1943), что на ранних стадиях гумификации, когда лигнифицированные ткани еще не вовлекались в процесс гумусообразования, наблюдалось образование гуминовых кислот, анализ которых показал присутствие ароматического ядра типа двухатомного фенола (пирокатехина). Позднее М. М. Конопова (1949), на основании полученных ею результатов, пришла к заключению, что гуминовые кислоты образуются в результате взаимодействия веществ ароматической природы с протеинами. В ее опытах эта реакция происходила при участии окислительных ферментов целлюлозных миксобактерий.

Окислительные ферменты, участвующие в реакции окисления и конденсации, выделяются целлюлозными миксобактериями в среду. Далее М. М. Конопова высказала предположение о том, что на более поздних стадиях гумификации растительных остатков в образовании гуминовых кислот участвуют лигнифицированные ткани, но только после предварительного разложения лигнина до растворимых полифенолов. Последние могут окисляться ферментами микроорганизмов и вступать в конденсацию с протеинами.

Т. А. Кухаренко (1950, 1953) на основании обширных исследований гуминовых кислот ископаемых углей также приходит к заключению, что основные структурные единицы гумусовых кислот представляют собой

ЛИГНИН РАЗНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГРУПП

101

более или менее конденсированные ароматические системы, имеющие боковые цепи и функциональные группы в ядре и боковых цепях. Соединения эти образовались в результате бактериального окисления различных органических веществ, входящих в состав растений.

Описанные исследования, с одной стороны, характеризуют новый пример ферментативного окисления фенольных соединений, а с другой — подтверждают правильность избранного нами пути исследования лигнина в современных растениях и в ископаемых породах на основании биохимических превращений его ароматических дериватов.

Предпринятое нами изучение лигнина проводится в двух направлениях: 1) биохимическое изучение дериватов лигнина в их онтогенезе в различных группах растений; 2) биогеохимическое изучение дериватов лигнина в ископаемых породах различного геологического возраста.

Интересные соображения относительно эволюции клеточной оболочки и накопления в ней лигнина были высказаны В. О. Таусоном (1940), предполагавшим, что переход водорослей к наземному образу жизни вызвал существенные изменения в условиях жизни как растений, так и сапротитных микробов, связанных с ними. Был нарушен обычный ход разложения целлюлоз и гемицеллюлоз, характерных для клеточных стенок водных растений. Дальнейшая эволюция растительного мира, особенно наземных растений, в большей мере связана, по мнению Таусона, с усложнением химического состава клеточных оболочек и прежде всего с увеличением содержания и изменением строения лигнина. С переходом растений к наземному образу жизни одревеснение растительных оболочек было важно не только для приобретения механической прочности, но и для повышения химической устойчивости к разрушению микробами. В состав лигнина входят конденсированные циклические соединения, которые разлагаются немногими группами микроорганизмов, как это было показано В. О. Таусоном.

В настоящее время можно говорить о свойствах лигнина разного происхождения. Действительно, работы последних лет показали, что лигнин разного происхождения обладает различным содержанием метоксила, неодинаковой стойкостью по отношению к растворителям и воздействию микробов. Обнаружена специфичность химического состава лигнина разных растительных групп. Важно отметить, что современные химические исследования лигнина сыграли определенную роль в вопросах филогении растений. Ботаники исследовали явление лигнификации с точки зрения распространения одревеснения у растений, используя для этого главным образом цветные микрохимические реакции. Наиболее распространенные из них: красное окрашивание с флуороглюцином и соляной кислотой и малиновое окрашивание с перманганатом и аммиаком (реакция Меуле). В работах ботаников часто упоминалось о том (Crocker, 1921; Schindler, 1931; Бояркин, 1933), что для одних растений характерна только флуороглюциновая реакция, для других — только реакция Меуле, что указывает на существование двух различных компонентов древесины у разных растений. А. Н. Бояркин наблюдал, что древесина, показывающая характерную реакцию Меуле и реакцию с флуороглюцином, люминесцирует в ультрафиолетовом свете иначе, чем древесина, реагирующая только с флуороглюцином. Согласно данным Шпилера, с древесиной папоротникообразных и голосеменных (цикадовых, гингковых, хвойных) не обнаруживается типичной реакции Меуле, возникает лишь желто-коричневая окраска; с древесиной же гистовых и покрытосеменных во всех случаях обнаруживается интенсивная

кармино-красная окраска, характерная для реакции Меуле. Шиндер установил зависимость между содержанием пентозанов в растениях и реакцией Меуле; чем больше содержание пентозанов в древесине, тем сильнее реакция Меуле и слабее реакция с фтороглюцином.

Новые аналитические данные (Hibbert, 1941) показали существенную разницу между лигнином, изолированным из древесины голосеменных (мягкая древесина) и покрытосеменных (твёрдая древесина). Лигнин первого типа содержит 14—16% метоксила, второго типа — 20—22% метоксила. Г. Гибберт, исследуя продукты этанолиза смолы и кленовой древесины, показал, что в первой содержится смесь пропанов с ванилином, во второй — смесь пропанов с ванилином и сиреневым альдегидом. Применяя метод щелочно-нитробензольного окисления Фрейденберга, он получил выход ванилина из смолы древесины (в пересчете на лигнин Класона) в количестве 24%, а из кленовой древесины (и других двудольных) — смесь ванилина и сиреневого альдегида — 48%; соотношение между ванилином и сиреневым альдегидом 1 : 3. При исследовании Гиббертом и Крайтоном (Creighton a. Hibbert, 1944) однодольных (несколько травянистых видов) был получен более низкий выход альдегидов (около 30%) и отношение ванилина к сиреневому альдегиду приблизительно 1 : 1. Цельнейшее исследование показало, что ванилиновая фракция, изолированная из этих однодольных, содержит смесь ванилина и сиреневого альдегида с неметоксилированным *n*-оксибензальдегидом.

Гибберт и сотрудники (Creighton, Darnley a. Hibbert, 1944) выделили методом щелочно-нитробензольного окисления ароматические альдегиды из пятидесяти с лишним видов растений, использовав для этого свежий и музейный материал. В результате этого авторы пришли к выводу, что проведенные ими исследования могут помочь систематику при установлении филогенетического родства для многих растительных видов. Эти данные показали, что все исследованные ими голосеменные и наноротники содержат только ванилин с выходом от 15 до 24% в пересчете на лигнин Класона, содержащийся в древесине. Очень интересны исключения, найденные при упомянутой химической дифференцировке между голосеменными и покрытосеменными. Три вида, относящиеся к Coniferales (хвойные), а именно *Podocarpus amarus*, *Podocarpus pedunculatus* и *Tetraclinis articulata*, а также члены всего рода, заключенного в Gnetales (гнетовые), содержат не только ванилин, но и большое количество сиреневого альдегида. Эти виды, в противоположность другим хвойным, дают положительную реакцию Меуле, что устанавливает связь с наличием сиреневого ядра. Исследованные в этой серии покрытосеменные (двудольные) содержат 35—51% смеси ванилина и сиреневого альдегида в отношении 1 : 3. В этой группе обращают на себя внимание растения *Billiolum haplopus* и *Zygogynum vieillardii*, у которых отношение ванилина к сиреневому альдегиду было показано 1 : 1 и 1 : 1,2. Эти данные интересны тем, что указанные два вида принадлежат к группе примитивных двудольных, заключающих семейства Magnoliaceae, Winteraceae и Trochodendraceae, характеризующиеся отсутствием сосудов.

Новые данные о химическом составе лигнина (Шорыгина и сотрудники, 1948; Никитин, 1951), а также описанные выше результаты его биохимического исследования могут быть использованы для изучения сохранности лигнина в ископаемых породах.

А. Н. Виноградов в своей монографии (1944, стр. 193) указывает, что «в основе представления о химическом составе древних ископаемых организмов лежат:

ЛИГНИН РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГРУПП

103

- 1) данные по химическому составу остатков древних организмов (это главным образом скелетные ткани);
- 2) данные по химическому составу биогенных пород, в частности, нахождение в последних определенных химических соединений или химических элементов, например порфиринов, хлорофилла в углях, битумах, нефтях и т. п.;
- 3) данные по изучению процессов метаморфизации биогенных остатков;
- 4) данные по химическому составу современных реликтовых организмов, как правило, отличающихся своеобразием своего химического состава по сравнению с составом массы всех остальных организмов;
- 5) разнообразные косвенные минералогические, палеонтологические указания, возникающие в процессе всестороннего изучения ископаемого материала».

Эти положения были приняты во внимание автором настоящей работы при изучении современного и ископаемого лигнина.

Мы исследовали (1946) лигниновый остаток (нерасторимый в 72%-ной серной кислоте и 42%-ной соляной) водорослей, мхов, напоротников, хвоцей при использовании метода щелочно-нитробензольного окисления и этанолиза для установления ароматического ядра лигнина. Выбранные нами растения интересны в том отношении, что до сих пор не было окончательно установлено, имеется ли в этих растительных группах лигнин. На основании флороглюциновой реакции большинство исследователей считает, что одревесение ясно выражено лишь у сосудистых растений, впервые в ряду *Pteridophyta*. В то же время некоторые исследователи, как описывается ниже, выделили лигнин из мхов и даже водорослей. Мхи неоднократно подвергались химическим исследованиям в связи с интересом к ним как торфообразователям. Ф. Фишер и Г. Шредер (Fischer u. Schrader, 1922) обнаружили в мхах следы метоксила. С. Ваксман и К. Стивенс (Waksman a. Stevens, 1928), а позже Г. Л. Стадников (1938) выделили из мхов лигниновый остаток в количестве 28% с низким метоксильным числом. Стадников выделил также из водоросли *Laminaria japonica* и *Fucus vesiculosus* лигниновый остаток в количестве, соответственно, 12 и 19% с очень низким метоксильным числом. Эти данные Стадникова неоднократно использовались сторонниками лигниновой теории происхождения углей. Но А. П. Виноградов и Е. А. Бойченко (1943) и А. И. Виноградов (1944) не обнаружили лигнина в исследованных ими водорослях.

Испытанные нами растения, мелко смолотые и растертые в порошок, подвергались для удаления жиров, смол и восков, пектинов, сахаров и клетчатки обычной обработке (экстракция в аппарате Сокслета спирто-бензолом, водная холодная и горячая экстракция, гидролиз 2%-ной соляной кислотой, гидролиз 72%-ной серной кислотой). В нерастворимом в 72%-ной серной кислоте остатке проведены определения метоксила (по Цейзелю), фурфурола (по Толленсу) и элементарного состава. Кроме того, выделялись ароматические альдегиды (по Фрейденбергу и Гибберту). С этой целью полученный лигниновый остаток подвергался действию 2 л. раствора NaOH в присутствии нитробензола в течение двух часов при 160°. Нагревание производилось в замкнутой стальной бомбе под давлением 8 атм. После охлаждения щелочная реакционная смесь подкислялась до pH 3 и длительно экстрагировалась бензолом (36 час.) в аппарате Сокслета со стеклянным патроном и вставкой, дно которой имеет отверстия для экстрагирования из жидкостей. Из полученного бензольного экстракта альдегидная фракция извлекалась 20%-ным раствором бисульфита натрия. Водный бисульфатный раствор подкислялся и многократно

экстрагирована бензолом или серным эфиром. Бензольный (или эфирный) экстракт высушивался прокаленным сернокислым натрием, после чего растворитель отгонялся на водяной бане. Все остатка (желтое масло), полученного после отгонки растворителя, соответствовал общему количеству растворимых в бисульфите масел. Ванилин и сиреневый альдегид выделялись из этих масел при фракционированном сублимировании в маленьком сублиматоре, снабженном внутренним холодильником.

Полученные результаты показали, что лигниновый остаток водоросли *Fucus serratus* при щадительном отмывании растворимых пектинов составляет около 9—10% сухого веса исходного материала; 50% этого остатка представлено ионциуроновыми кислотами, нерастворимыми в 72%-ной серной кислоте. Подобные кислоты получили В. Нельсон и Л. Кретчер (Nelson a. Cretcher, 1929) при выделении альгиновой кислоты. После предварительного осторожного отмывания растений 2%-ным раствором соды «лигниновый остаток» *Fucus serratus* составляет всего 5% сухого веса исходного материала и дает положительную реакцию с нафтогезорицином и бензолом (на ионциуроновые кислоты). Элементарный анализ лигнинового остатка *Fucus serratus* не показывает наличия ароматической группы. Метоксильное число очень низкое. Метоксильное число в лигниновом остатке мхов и хвоиц также очень низкое. Реакция на ионциуроновые кислоты положительная. Исследование на ароматическое ядро лигнина по Фрейденбергу показало отсутствие его в водорослях, мхах, небольшое содержание в хвоицах и явное присутствие в напоротниках. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Растение	Лигниновый остаток в % к сухому веществу	Щелочно-нитро-бензольное окисление			После этанолиза определение ванилина (по за-наху)	Реакция с флуороглюцином
		желтое масло в 1 г альгина	сумма альдегидов в % в лигнину	рацинал в % в лигнину		
<i>Fucus serratus</i>	5,5	0,01	1	Следы	Нет	-
<i>Polytrichum commune</i> . . .	18	0,01	1	»	»	-
<i>Equisetum limosum</i> . . .	6,6	0,02	2	0,1	Очень слабый	-
<i>Cystopteris fragilis</i> . . .	13	0,12	12	4,8	Сильный	+ + +

Таблица 2

Растение	H ₂ O	Зола	CO ₂	H	C	CH ₂ O
<i>Fucus serratus</i>	6,3	0,4	24,01	4,9	49,04	0,7
Еловая древесина по Классону	--	--	--	5,4	66,67	14,47

В дальнейшем нами были выбраны для исследования ныне живущие формы растений, близкие к исконным, с целью установить образование лигнина в процессе филогении в различных растительных группах. Таковы

некоторые виды древовидных напоротников, сохранившиеся во влажных лесах южного полушария. Мы исследовали также представителей цикадовых, хвойных, примитивных покрытосеменных.

При исследовании при помощи микрохимических реакций и методом люминесцентной микроскопии в этих растениях была обнаружена специфичность их древесины, связанная с различным химическим составом лигнина.

Метод люминесцентной микроскопии получил в последнее время широкое распространение при микроскопических исследованиях в различных областях знания. Описание этого метода и его применения изложено в ряде обзоров (Мейсель, 1947; Константинова-Шлезингер, 1948; Принсхайм и Фогель, 1948). Мы использовались люминесцентным микроскопом, сконструированным Е. М. Брумбергом (1942). Благодаря мощному источнику света и хорошей оптике на этом приборе можно получить люминесценцию большой интенсивности.

Неоднократное применение люминесцентной микроскопии для исследования растительных тканей, особенно древесины, дано в сводках М. Хайтингера (1938), С. И. Ванина и Е. В. Сукачевой (1946). Рядом авторов было установлено, что древесина большинства растений светится под влиянием ультрафиолетовых лучей ярким голубым и зелено-голубым светом, в то время, как другие ткани (неодревесневшая паренхима, хлорофиллоносная паренхима и др.) светятся желтым, красным и коричневым светом. О. Водрачка (Vodrazka, 1930) было произведено микроскопическое исследование люминесценции древесины многих пород иностранных деревьев и установлено различие в свечении заболони и ядра. А. Кюнемунд (Кюнемунд, 1932) показал, что тубальная часть ствола ивы (*Salix alba*) светится слабо. Целлюлозные стени ситовидных трубок и камбия люминесцируют слабо, в то время как субериновые пластинки перицермы, а также склеренхимные волокна светятся очень сильно. В древесине наблюдается сильная люминесценция, возрастающая от молодых годичных слоев к старым. Внутри годичных слоев в осенией древесине свечение сильнее, чем в весенней. В оболочке клеток древесины наиболее интенсивно светятся первичный слой, сильнее, чем вторичный и следующие.

Методом люминесцентной микроскопии нами были исследованы (Манская и Коцпева, 1948) следующие представители различных растительных групп: *Fucus serratus* (кл. водоросли), *Sphagnum* sp. (кл. мхи), *Isoetes*, *Echinospora* (кл. шизматиковые), *Lycopodium* sp. (кл. плауновые), *Equisetum arvense* (кл. хвоцевые), *Alsophila australis* (кл. напоротники), *Ginkgo biloba* (кл. гинкговые), *Enccephalartus Altensteinus* (кл. цикадовые), *Ephedra fragilis* (кл. гистовые), *Araucaria Bidwillii* (кл. хвойные), *Casuarina stricta* (кл. двудольные), *Calluna vulgaris* (кл. двудольные). Из рассмотренных нами реликтовых растений особый интерес представляет древовидный напоротник (*Alsophila australis*), чрезвычайно распространенный в прошлые геологические эпохи, особенно в каменноугольный период. *Ginkgo biloba* — единственный сохранившийся представитель класса гинкговых; согласно А. Н. Криштофовичу (1941), первые представители этой группы растений существовали в палеозойскую эпоху, наибольший расцвет их был в юре, позднее число их сократилось. Современные представители цикадовых (саговых) родственны ископаемым саговым и бениеттитовым (верхний карбон, мезозой). Древний род араукариевых в ископаемом состоянии найден в юре; по строению древесины эта группа растений очень близка к ископаемым кордантам (палеозой). Интересны представители семейства казуариновых — растения, обладающие многими признаками

примитивных древних растений (внешний вид хвоца, большое количество макроспор в семяпочке, два круга сосудистых пучков с сосудами и трахеидами) и одновременно некоторыми свойствами высокоорганизованных ксерофитов.

Таблица 3

Растение	Реакции с флуороглюцином и содиевой кислотой	Реакция Меуле	Интенсивность люминесценции	Цвет люминесцирующей древесины
<i>Fucus serratus</i> (кл. водоросли)		-	Слабая	Слабожелтая в стенах клеток
<i>Sphagnum</i> sp. (кл. мхи)			Яркая	Стенки клеток желтые и зеленые
<i>Isoetes Echinospora</i> (кл. спирлиниковые)	Слабо обнаруживается		Очень слабая	Желтоватый
<i>Lycopodium</i> sp. (кл. плауновые)	++		Очень яркая	Светлоголубой
<i>Luzula arrense</i> (кл. хвоцевые)	+		Яркая	Голубой
<i>Alsophila australis</i> (кл. папоротники)	++	-	Очень яркая	Зелено-голубой
<i>Ginkgo biloba</i> (кл. гинкговые)	++	-	То же	Голубовато-зеленый
<i>Encephalartus Altisettinus</i> (кл. цикадовые)	++		" "	То же
<i>Ephedra fragilis</i> (кл. гнетовые)	++	+	" "	От зелено-голубого до темноголубого
<i>Araucaria Bidwillii</i> (кл. хвойные)	++		" "	Зелено-голубой
<i>Casuarina stricta</i> (кл. двудольные)	++	++	" "	Голубовато-зеленый, серый
<i>Calluna vulgaris</i> (кл. двудольные)	++ +	++ +	" "	Светлый, опалово-голубой

В табл. 3 приведены результаты люминесцентной микроскопии и микрохимических реакций в тканях исследованных растений. Эти данные показывают, что растения, не содержащие лигнина, не обнаруживают реакции с флуороглюцином и люминесцируют слабым желтым светом, растения же с явно выраженным одревеснением окрашиваются флуороглюцином и интенсивно люминесцируют от зелено-голубого до темноголубого света. На поперечных разрезах стебля плауна внешние слои коры слабо люминесцируют красноватым светом, паренхима коры светится красноватым и желтым, древесина в сосудистом пучке светится ярким светлоголубым светом. Точно так же на разрезах папоротника выделяется древесина соудистых пучков, ярко светящаяся зелено-голубым светом. *Ephedra fragilis* (кл. гнетовых) и *Casuarina stricta* (кл. двудольных) из покрытосеменных обнаруживают реакцию Меуле, характерную для покрытосеменных, по люминесценции же они мало отличаются от голосеменных. *Calluna vulgaris* — растение, взятое для сравнения как типичный представитель покрытосеменных, отличается очень яркой светлой опалово-голубой люминесценцией.

ДИРНН РАЗНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГРУПП

105

Мы исследовали указанными методами исконную древесину из второго угля налеогена (Псково-Воронежской области, материал С. И. Намумовой), найденные в ней обрывки сосудов и трахеид отчетливо красятся флуоресценцией с соляной кислотой и в ультрафиолетовых лучах люминесцируют ярким светло-зеленым и голубым светом. Мы рассмотрели также препараты кониферина (из камбiallyного сока соэны) и ванилина, обнаруживающие: первый — яркую молочно-голубую люминесценцию, второй — яркую зелено-голубую. Ниже мы приводим микрофотографии люминесцирующей древесины некоторых исследованных нами образцов (рис. 1—4).

Исследуемые растения были подвергнуты также описанной выше детальной обработке для выделения лигнинового остатка. Полученные в результате этого препараты лигнина подвергались щелочно-нитробензольному окислению для выделения ароматических дериватов лигнина. Выделившаяся описанным выше методом альдегидная фракция после отгона растворителя представляла собой желтое масло с сильным запахом ванилина. Это масло дает с фуксино-сернистой кислотой отчетливую реакцию на альдегиды и окрашивается флуороглюцином с соляной кислотой в красный цвет. При фракционированном сублимировании в вакууме при 61° были получены кристаллы ванилина с точкой плавления $80-81^\circ$. У покрытосеменных при повторном сублимировании при 100° выделяется смесь кристаллов ванилина и спиревого альдегида. Результаты этих анализов, приведенные в табл. 4, показывают, что древесина представителей различных растительных групп, в которой обнаружаются характерная люминесценция и типичные микрохимические реакции, содержит ванилин или близкие к нему ароматические соединения.

Таблица 4

Образец	Лигниновый остаток в % к сухому весу	Щелочно-нитробензолльное окисление		
		вес желтого масла в 1 г лигнина, мг	сумма альдегидов в % к лигнину	ванилин в % к лигнину
<i>Lycopodium</i> sp.	10,8	80	8	4
<i>Encephalartus Allensteinus</i> (чешуки и жилки листьев)	15	30	3	3
<i>Alsophila australis</i> (чешуки и средние жилки листьев)	16,6	80	8	4
<i>Araucaria Bidwillii</i> (тонкие ветки)	17,3	140	14	6
<i>Casuarina stricta</i> (тонкие ветки)	14,0	60	6	2+1 сиреневого альдегида
<i>Ephedra fragilis</i> (тонкие ветки)	11,0	80	8	3+3 сиреневого альдегида
Из бурого угля палеогена	20,0	60	6	4

Для изучения лигнина реликтовых растений интересно проведение И. М. Венер (1947) исследование древовидного папоротника *Dicsonia antarctica*, представителя споровых растений, характерного для каменноугольного периода. Полученные результаты — низкое метоксильное число, повышенное содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксилов — приводят Венер к заключению, что лигнин древовидного папоротника значительно отличается от лигнина высших растений.

Недавно Товерс и Дарнли Гиббс (Towers a. Darnley, 1953) провели исследование большой группы растений, стоящих на различных ступенях

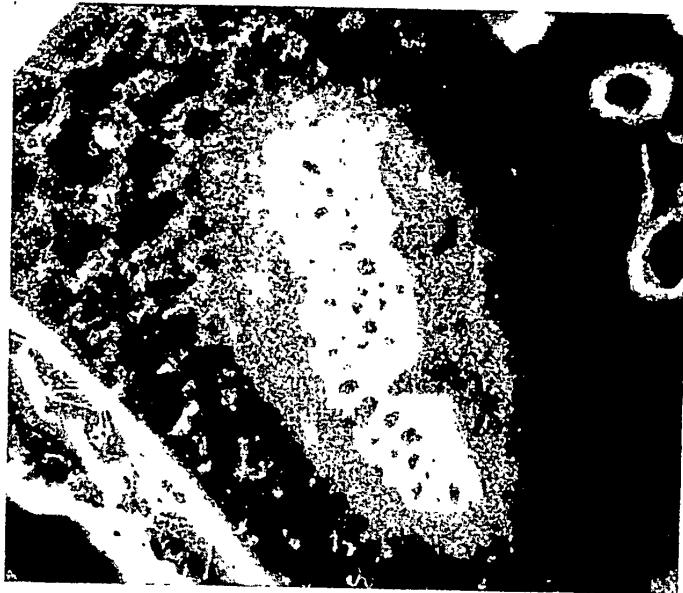


Рис. 1. *Marattia fraxinea*

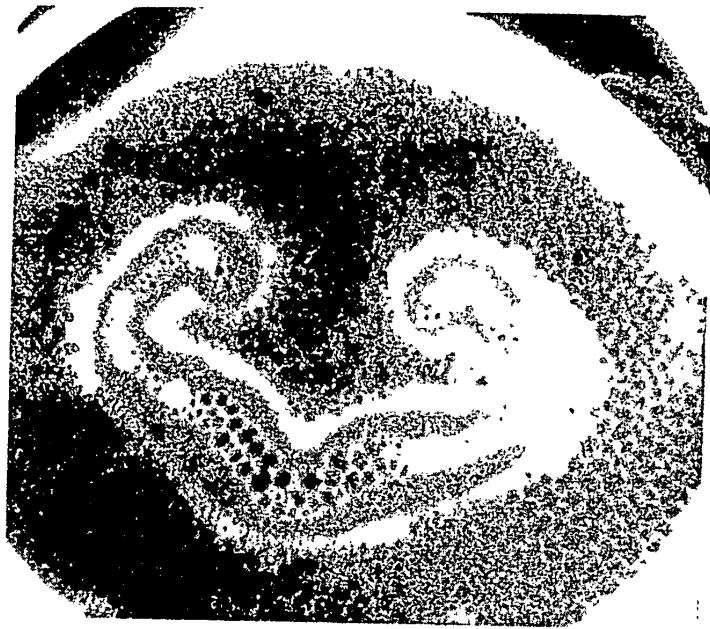


Рис. 2. *Alsophila australis*

развития. Пользуясь методом щелочно-нитробензолного окисления и методом бумажной хроматографии, авторы определяли в лигниновом остатке исследуемых растений сиреневый альдегид, ванилин и п-оксибензальдегид. У мхов эти альдегиды не были обнаружены.

Наше внимание привлекла яркая желтая и светло-зеленая люминесценция клеточных стенок сфагнового мха. Следует вспомнить, что Ф. Чапек (Чзарек, 1921) выделил в свое время из клеточных стенок сфагнового

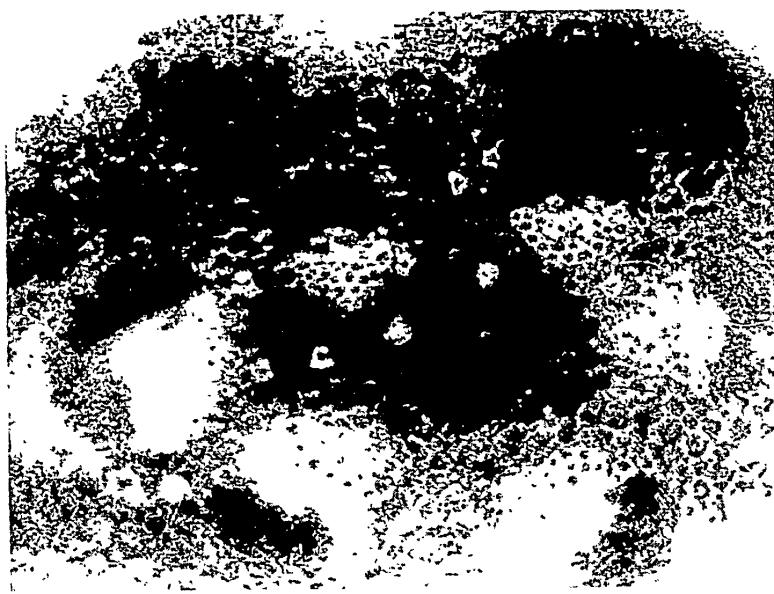


Рис. 3. *Ceratozamia mexicana*

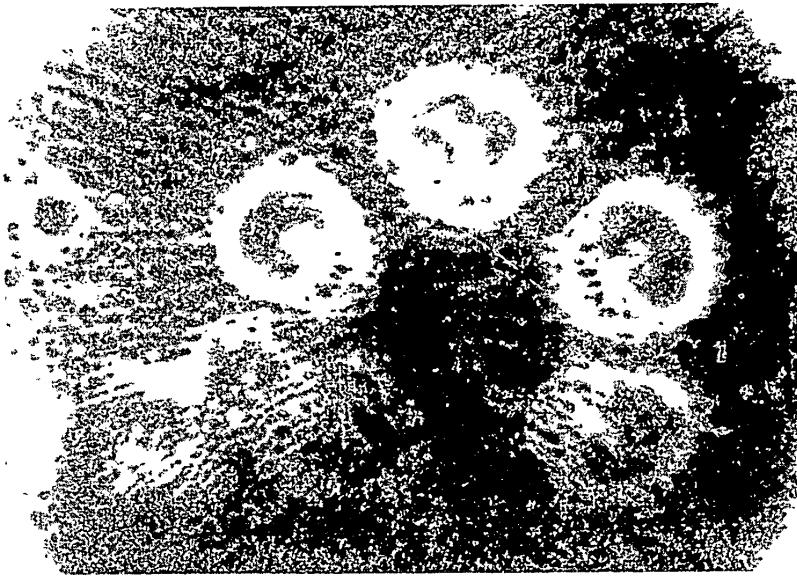


Рис. 4. *Cycas revoluta*

мха фенолоподобное вещество, которое он назвал сфагнолом. Известно, что именно сфагновые мхи (Комаров, 1943; Савич-Любецкая, 1952) сыграли в четвертичном периоде выдающуюся роль торфообразователей. С. С. Драгунову (1948) удалось выделить лигниновый остаток *Sphagnum*

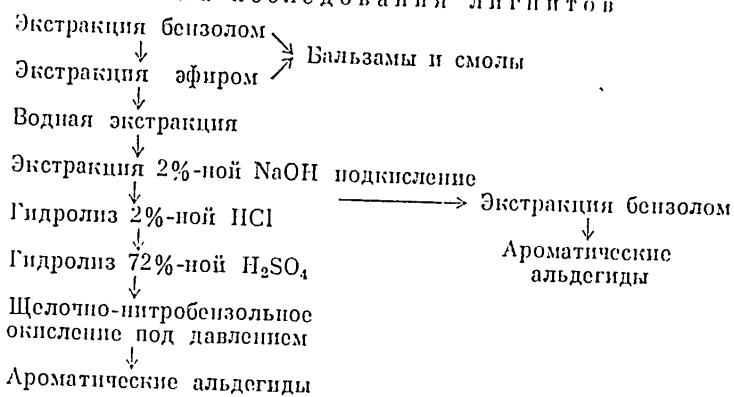
parvifolium, отличающейся повышенной растворимостью и содержанием лигнина, Е. В. Кондратьев (1949, 1951) не нашел в сфагновом мхе лигнина, извлекаемого диоксаном, а среди продуктов окисления сфагнового мха перекисью водорода не обнаружил ароматических соединений. К. Кратцль и И. Эйбл (Kratzl u. Eibl, 1951) провели сравнительное химическое исследование представителей филогенетического ряда — сфагнового мха, хвоица, илауна, сосны, бук. Авторы не обнаружили в сфагновом мхе ванилина методом нитробензольного окисления и возгонки и считают, что лигнин в сфагновом мхе нет.

По Б. Линдберг и О. Тиндер (Lindberg a. Tinander, 1952) обнаружили в сфагновом мхе методом нитробензольного окисления и бумажной хроматографии альдегидную фракцию, главной составной частью которой является *п-оксибензальдегид*, следы ванилина и сиреневого альдегида. В результате этого авторы сделали заключение, что виды сфагнум содержат лигнин, отличный от ранее исследованных форм лигнина.

Наше предварительное исследование с применением бумажной хроматографии показало, что в сфагновом мхе присутствуют ароматические альдегиды в щелочиорасторимой фракции в легкоподвижной форме (Манская и Бардинская, 1954). Этот факт указывает на то, что в сфагновом мхе еще нет настоящего полимеризованного лигнина, но есть лишь его ароматические предшественники. Характерными чертами лигнина являются не только наличие ароматических альдегидов в трудно извлекаемой форме, но, кроме того, уплотненная высоко полимерная структура и высокое метоксильное число; эти признаки в сфагновом мхе отсутствуют. Нами (Манская, Бардинская и Кочнева, 1951) было проведено химическое исследование ископаемой древесины с целью обнаружения ароматических дериватов лигнина. Материалом служили образцы ископаемой древесины различных месторождений и различного геологического возраста.

В. Р. Венер (1935), исследуя химический состав подмосковных лигнитов, пришел к заключению, что эти ископаемые находятся в стадии значительного разложения древесины. Это подтверждается сравнительно высоким содержанием углерода при полном отсутствии сахаров, пентозанов и кистчатки, а также и низким метоксильным числом изолированного лигнина. Наше исследование проводилось по обычно принятой нами схеме с небольшими изменениями.

Схема исследования лигнитов



Полученные данные приведены в табл. 5 и 6.

При сублимировании в вакууме кристаллизующихся маслянистых остатков как после щелочной экстракции, так и после нитробензольного

С. М. МАНСКАЯ

14

Таблица 5

Номер опыта	Месторождение	Петрографическая характеристика	В % на безводную сухую массу			Диагностирующие признаки	Изменение в %	
			C	H	ОСИ,			
1	Вороновский яр У. с. Вороново, на р. Оби	Древесина <i>Betulinum Gronovii</i> Lar. Плиоцен-млоден	4,02	—	—	1,40	34,7	11,42
2	Л. Козюлино, левый берег р. Томи	Лигнит <i>Taxodiumites sequoianum</i> (Merck) Kräus. Млоден-олигоцен	2,68	60,19	6,50	8,09	5,0	65,0
3	р. Колымы, правый приток р. Сыма, Зап. Сибирь	Древесина <i>Pinusuylon cf. sibirica</i> (Rur) Mayr. Четвертичный	3,90	—	—	—	2,50	52,5
4	Правый берег р. Б. Кемчуг	Лигнит <i>Podocarpoxylon Severozonii</i> (Merck) Jarm. Пелагоген. Верхний мел	3,60	60,14	5,97	8,23	0,53	69,4
5	То же	Гагат <i>Protocerasylon cf. araucarioides</i> Gouli. Пижинский мел	2,95	—	—	—	2,10	65,0
6	Софийский бассейн, Болгария, Шахта Вели-Бярг	Лигнит третичного периода (светлокоричневый древесина)	1,66	65,73	6,47	5,45	14,0	35,0
7	Польганско-мосторождение, Южный Урал	Лигнит третичного периода (темнокоричневый древесина)	7,39	51,19	6,59	5,51	0,87	42,4
8	Актюбинская обл., Букобайская сопка	Древесина типа лигнита из юрских отложений, годичные слои хорошо выражены	1,82	57,40	5,92	7,33	1,61	50,6
9	Башкирская АССР, Куюргазинский район	Древесина типа вибрисса из триасовых отложений верхнесурской свиты	7,72	54,86	5,31	—	0,12	77,0
							5,67	8,6

Примечание. Образцы 1-5 были предоставлены А. А. Ларинцевым, 6-7 - Н. И. Амосовым, 8-9 С. Н. Наумовой.

Таблица 6

№ образца	Реакция с фтороглюцином и H_2SO_4	Интенсивность люминесценции	Цвет люминесценции	Сумма ароматических альдегидов			
				Экстракция бензolem из щелочного раствора	Цвет люминесцирующих кристаллов	Щелочно-нитробензольное окисление	
						мг в 1 г лигнина	% к лигнину
1	Положительная интенсивная	Яркая	Зелено-голубой	70	Зеленый	25	2,5
2	То же	»	То же	25	»	4	1
3	»	»	»	225	Светло-голубой	57	5,7
4	Положительная	»	Голубоватый	18	Очень светло-голубой	11	1,1
5	Трудно различима	Слабая	—	62	—	6	0,62
6	Положительная	Очень яркая	Золотисто-желтый	10	Зеленый	12	1,2
7	То же	Слабая	Желто-коричневый	83	Яркий светло-зеленый	25	2,5
8	»	Местами яркая	Зелено-голубой	17	Светло-голубой	15	1,5
9	»	То же	Зеленоватый	5,5	Светло-зеленый	8	0,86

окисления были получены игольчатые кристаллы ванилина, люминесцирующие в ультрафиолетовом свете зелено-голубым светом.

Из ванилина, выделенного из лигнитов, был получен 2,4-динитрофенолгидразон, не дающий депрессии с соответствующим гидразоном чистого ванилина. Исследованные образцы лигнитов отличаются друг от друга по своему элементарному составу, процентному содержанию золы, битумов, лигнина, гуминовых кислот, вероятно, в зависимости от геологического возраста, месторождения, условий образования. Но все исследованные образцы содержат лигиновый остаток, в состав которого входит ванилин, обнаруживающий положительную флороглюциновую реакцию и светится в ультрафиолетовых лучах голубым и зелено-голубым светом (№ 6, 7 — желтым). Метоксильное число в изолированном лигнине снижается от геологически молодых образцов к более старым.

Результаты щелочно-бензольной экстракции и щелочно-нитробензольного окисления снова подтверждают наличие ароматического ядра в лигнине и показывают возможность легкого извлечения ароматических альдегидов (ванилина) из разрушенной исконаемой древесины. Снижение выхода ванилина из щелочной фракции в более старых образцах лигнитов позволяет предположить наличие в них вторичной конденсации ароматических дериватов лигнина.

Отличительные черты лигнина в различных растительных группах, характер изменений его химического состава в ходе эволюции от низших

ЛИГНИИ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГРУПП

113

растений к более высоко организованным позволяют нам представить относительное содержание лигнина в растениях в пределах прошедших геологических эпох. На прилагаемой схеме (рис. 5) показано распространение представителей различных растительных групп в разные геологические эпохи на основании современных палеоботанических данных (Кричевский, 1941; Комаров, 1943), а также возможное распределение лигнина в этих растениях и накопление его ароматических дериватов. Эта схема,

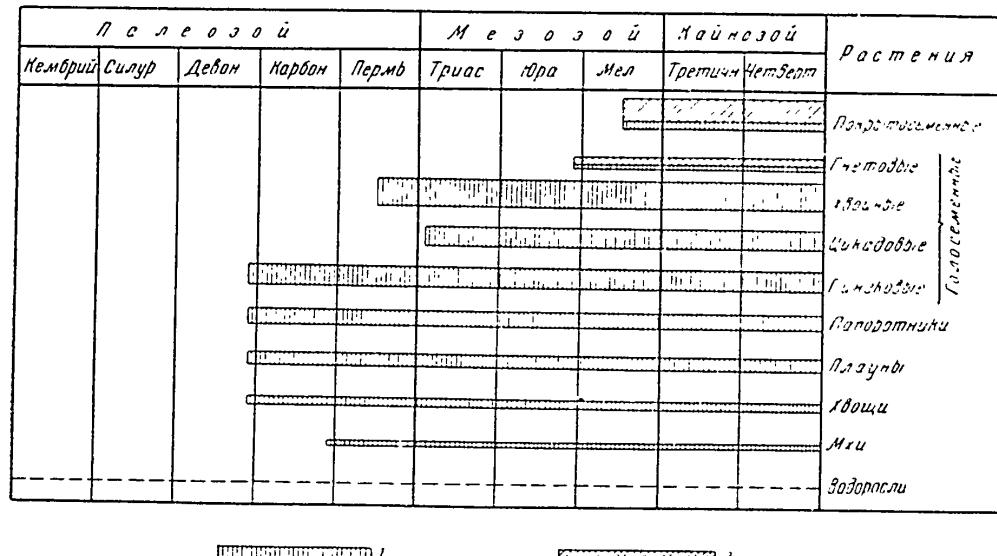


Рис. 5. Схема распределения лигнина в различных растительных группах в разные геологические периоды

1 — ганиловый дериват лигнина; 2 — спиртовый дериват лигнина

конечно, очень условна, так как легче представить себе на основании имеющихся данных распределение лигнина в различных растительных группах в разные геологические эпохи, чем характер его накопления внутри одной какой-либо группы растений. Так, например, на основании результатов, полученных для лигнина современного плауна, нельзя полностью судить о лигнине гигантов насыпоя — лепидодендронов. В то же время весьма вероятно сходство лигнина многих реликтовых растений (древовидный паноротник, саговники, араукария и др.) и близких к ним ископаемых остатков древних растений. Дальнейшие исследования в этой области должны дать материал для решения выдвинутых здесь вопросов.

Из всего сказанного следует, что изучение химического состава лигнина зрелой древесины, изучение биохимии лигнина при образовании его из простых ароматических соединений, присутствующих в камбии, исследование лигнина древесины, разрушающей грибами, и, наконец, изучение биохимических процессов, сопровождающих гуминобразование, приводит к общему представлению об образовании конденсированных ароматических соединений, характеризующих лиггин и определяющих его сохранность в течение ряда геологических периодов.

Нами дальнейшие исследования направлены на изучение дериватов лигнина в их онтогенезе в различных группах растений и в их филогенезе в неконаемых породах различного геологического возраста.

ЛИТЕРАТУРА

- Бардисская М. С. Успехи современной биологии, 23, вып. 2-189, 1953.
- Бояркин А. Н. Тр. Института геобиологического спектра, 1938.
- Брумберг Е. М. Изв. АН СССР, физика, серия, В, вып. 1-2, 1942.
- Ванин С. И. и Соколова Е. В. Исследование древесины при помощи ультрафиолетовых лучей, 1946.
- Венгер В. Р. Химия зверного гонадина, 6, 200, 1935.
- Венгер И. М. Изв. АН СССР, ОФН, № 7, 843, 1947.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии, 1934. Биогеохимические очерки, 1940.
- Вильямс В. Р. Собрание сочинений, т. 1, 1948.
- Виноградов А. Н. и Бойченко Е. А. ДАН СССР, 34, № 9, 1943.
- Виноградов А. Н. Химический элементарный состав организмов моря, ч. I-III, 1944.
- Докучаев В. В. Русский чернозем, 1883.
- Драгунов С. С., Желтовцева И. И. и Стрелькова Е. И. Почвоведение, № 7, 409, 1948.
- Жемчужников Ю. А. Общая геология ископаемых углей, 1948.
- Комаров В. А. Пропагандирование растений, 1943.
- Кондратьев Е. В. Журн. прикл. химии, 22, № 8, 882, 1949.
- Кондратьев В. и Костица М. И. Журн. прикл. химии, 24, № 8, 870, 1951.
- Копонова М. М. Почвоведение, № 6, 27, 1943.
- Копонова М. М. и Александрова И. В. Микробиология, 18, вып. 1, 1949.
- Копонова М. М. Микробиология, 18, вып. 2, 1949.
- Константинаш-Шлезингер М. А. Люминесцентный анализ, 1948.
- Костицын И. А. Почвы черноземной области России, 1886.
- Крестович В. А. и Токарева Р. Биохимия, 13, вып. 6, 1948.
- Кристоффович А. И. Наработка, 1941.
- Кухаренко Т. А. Тр. Института горючих ископаемых, 11, 1950; Природа, № 5, 1953.
- Манская С. М. ДАН СССР, 54, № 7, 611, 1946. Успехи современной биологии, 23, вып. 2, 203, 1947; ДАН СССР, 62, № 3, 1948, Автореферат докторской диссертации, 1949. Изд. АН СССР.
- Манская С. М. и Бардисская М. С. Биохимия, 17, вып. 6, 711, 1952.
- Манская С. М. и Бардисская М. С. Биохимия, т. 19, в. 3, 1954.
- Манская С. М., Бардисская М. С. и Коциева М. И. ДАН СССР, 76, № 5, 707, 1951.
- Манская С. М. и Коциева М. И. ДАН СССР, 62, № 4, 1948.
- Мейсель М. И. Микробиология, 16, вып. 6, 1947.
- Никитин И. И. Химия древесины. Изд. АН СССР, 1951.
- Одинцова Н. И. и Крейцберг З. И. Изв. АН СССР, № 42(77), 69, 1953.
- Одинцова Н. И. и Крейцберг З. И. Изв. АН СССР, № 4, (78), 67, 1954.
- Пригожин И. и Фогель М. Люминесценция жидких и твердых тел и ее практическое применение. Русск. пер. под ред. И. И. Феофимова, 1948.
- Савич-Любичная Л. И. Флора споровых растений СССР, т. 1. Сфагновые (торфяные) мхи. Изд. АН СССР, 1952.
- Стадников Г. Я. Химия углей и нефти, 1938.
- Таусон В. О. Сборник работ по физиологии растений памяти К. А. Тимирязева, ст. 172, 1940.
- Чудаков М. И. ДАН СССР, 62, № 6, 1948.
- Шорыгина И. И., Кефели Т. Я. и Семечкина А. Ф. Гидролизная промышленность, № 2, 1948.
- Birkinshaw J. A. Findlay W. Bioch. J. v. 34, № 1, 1940.
- Greighton R. a. Darnley R. a. Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 66, № 1, 32, 1944.
- Greighton R. a. Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 66, № 1, 37, 1944.
- Crocker E. Ind. Eng. Chem., 13, 625, 1921.
- Сзарек F. Biochemie der Pflanzen, B 1-11, 1921- B. III, 1925.
- Fischer F. u. Schrader H. Entstehung und chemische Struktur der Kohle, 1922.
- Freudentenberg K. u. Heimberger W. Chem. Ber., Jrg. 83, № 6, 519, 1950.
- Freudentenberg K., Везник И., Boesenberg H. u. Rasenack D. Chem. Ber., Jrg. 85, 641, 1952.

ДИСКУССИИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ГРУППЫ

115

- Freudentenberg K. u. Battmer I. Chem. Ber., Jrg. 86, N 2, 155, 1953.
 Halttunger M. Fluoreszenzmikroskopie, ihre Anwendung in der Histologie und
 Chemie, 1958.
 Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 61, N 3, 725, 1939.
 Kratzl G. u. Eibl L. Mitt. Oesterl. Ges. Holzforsch. Intern. Holzmarkt, 3 (77),
 N 17, 9, 1951.
 Kudzin S. F. a. Nord F. T. J. Am. Chem. Soc., 73, 2, 690, 1951.
 Kürnemund A. Bot. Arch. B 34, H. 3-4, 1952.
 Lindberg B. a. Theander O. Acta Chem. Scandinav., 6, N 2, 311, 1952.
 Nelson W. a. Gretcher L. J. Am. Chem. Soc., 51, 1914, 1929.
 Nord F. a. Virtanen J. Advances in enzymologie, 8, 253, 1948.
 Schindler H. Zs. f. wissens. Mikroskopie, B 48, H. 3, 1931.
 Stone J. E., Blundell M. L. a. Tanner K. C. Canad. J. of chem., 29,
 N 9, 734, 1951.
 Stone J. Canad. J. of chem., 31, N 3, 207--213, 1953.
 Towers G. a. Darndey G. Gibbs. Nature, 172, 4, 25, 1953.
 Vodrazka O. Zs. f. wiss. Mikroskopie, B 46, H. 4, 1930.
 Walkman S. a. Stevens K. Soile Sc., 26, 113, 1928.
-

З. Г. Пинскер

ЭЛЕКТРОНГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОНМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Глины (Вернадский, 1934), являющиеся минеральным сырьем первостепенного значения и важнейшей составной частью почвенных коллоидов, естественно, привлекали внимание многих советских и зарубежных исследователей.

С точки зрения наших взглядов на строение твердых тел глинистые минералы представляют ряд замечательных особенностей. Это связано, прежде всего, с их высокой дисперсностью в природном состоянии и с их совершенной своеобразной химической лабильностью.

Высокая дисперсность глинистых минералов характеризуется, в частности, наличием в естественных образцах фракций с размером частиц порядка 10^{-6} — 10^{-7} см, т. е. до 1 мк. Такое состояние глинистого вещества приводило к большим трудностям при применении методов, ставших классическими: поляризационной микроскопии и рентгенографии. Исследователи приходили к заключению, что столь высокодисперсное состояние вещества соответствует неупорядоченной, аморфной структуре.

Подчеркинем в связи с этим, что в настоящее время различают коллоидное и аморфное состояние. Доказано, например, что коллоидные или высокодисперсные металлы или неорганические соли обладают, как правило, нормальной кристаллической структурой.

Однако для глинистых минералов, даже столь тонкий метод, как дифракция рентгеновских лучей, не давал ясной физической картины их строения.

Можно поэтому сказать, что электронография и электронная микроскопия, примененные к изучению структуры глин, расширили наши представления о границах существования кристаллического состояния.

В связи с этим следует подчеркнуть, что достигнутая степень дисперсирования глин не может считаться установленной. Весьма вероятно, что здесь будет наблюдаться непрерывный переход к почти молекулярному измельчению, подобно тому, что давно известно в коллоидной химии для многих веществ более простого состава (например, окиси ванадия). Напомним об эксперименте, поставленном по предложению В. И. Вернадского З. Г. Пинскером, Л. Н. Татариновой и В. А. Повиковой (1941). Суспензия, приготовленная из каолина в воде, после двухкратной, тщательной ультрафильтрации через коллоидный фильтр, совершило прозрачная в конусе Тиндаля, все еще содержала частицы минерала. Это было доказано тем, что пленка, полученная испарением нескольких капель прозрачного «раствора», дала нормальную электронограмму каолинита. Понятно, что интерпретация этого результата связана с известными труд-

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛННИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

117

ностями, так как для каолинита установлено надежно лишь кристаллическое, но не молекулярное состояние. При этом решетка каолина скорее координационная, чем молекулярная, хотя и содержит отдельные группы атомов (например, SiO_4 — тетраэдры).

Другая важная особенность глин (отчасти наблюдаемая также и в поведении других природных силикатов) — это их способность к замещению одних компонентов (химических элементов) другими, причем в отношении, большей частью, не стехиометрических.

Известно, что силикаты вообще отличаются широким распространением изоморфного замещения в пространственной решетке одних элементов другими. При этом, очевидному, важнейшее условие замещения — близость соответствующих ионных радиусов. Так как, однако, химические функции атомов различных элементов, даже при сходстве ионных радиусов, могут существенно различаться, то указанное замещение приводит к не которому изменению состава (и, возможно, структуры). Аналогичные замещения, но иным представлениям, имеют место в поверхностных слоях глинистых минералов. Известно, что химический состав монтмориллонита из различных месторождений отличается присутствием и количеством железа, магния и т. д. Возможно, что эти колебания состава связаны с изменениями в поверхностных слоях.

Следует далее упомянуть о так называемом катионном обмене, который, очевидно, в значительной степени также происходит в поверхностных слоях кристаллических частиц. В результате этих замещений, а также процессов набухания, поверхностные слои решетки становятся областью неопределенного состава и, возможно, приобретают неправильную, рыхлую структуру. Таким образом, частицы подобных минералов в водной суспензии уже не имеют выраженной физической поверхности раздела, которая в наиболее точном определении твердой фазы является важнейшим признаком, характеризующим гетерогенную систему.

Несмотря на большое число рентгеновских работ, посвященных изучению тонкой структуры глинистых частиц, многие важнейшие вопросы остаются нерешенными. Основная трудность рентгеноструктурного исследования заключается в отсутствии в естественных образцах глинистых кристаллов с линейным размером не менее 0,1 мм. Между тем более или менее полное и надежное определение структуры слоистых сложных решеток по рентгенограммам от порошка невозможно.

Кроме того, дифракция рентгеновских лучей — малочувствительный метод исследования, когда линейные размеры кристаллических частиц меньше $\sim 10^{-6}$ см. С этим обстоятельством связаны особые трудности в определении структуры монтмориллонита и некоторых сходных минералов.

Рассмотрим кратко результаты рентгеновского исследования двух важнейших глинистых минералов: каолинита и монтмориллонита.

Прежде всего, необходимо отметить, что основная идея о построении слоистых силикатов из пакетов, образованных соединениями Al и Si, высказана впервые выдающимся русским кристаллографом Г. В. Вульфом (1926) еще в 1918—1919 гг. В связи с исследованием ориентированием кристаллизации подистого калия на слюде Вульф сумел рассчитать по скучным рентгеноструктурным данным того времени и частично по результатам измерений его сотрудника К. В. Васильева основные константы решетки слюды. В этой же работе Вульф указал, что в структуре слюды должны быть чередующиеся слои SiO_4 -тетраэдров, Al и K. Только через 10—12 лет после этого Паулинг (Pauling, 1930) и Грюнер (Gruener, 1933) уже

118

З. Г. НИССЕР

на основе экспериментального материала, накопленного к тому времени, предложили аналогичную модель, состоявшую из слоев SiO_4 -тетраэдров и $\text{Al}(\text{OH})_6$ -октаэдров. Кремниеводородные тетраэдры, сцепленные основаниями и обращенные в одну сторону ненасыщенными вершинами, образуют слой, построенный вязью из гексагональных колец (рис. 1а и 1б). Такой слой соответствует составу Si_2O_5 и имеет на каждый атом кремния одну ненасыщенно-

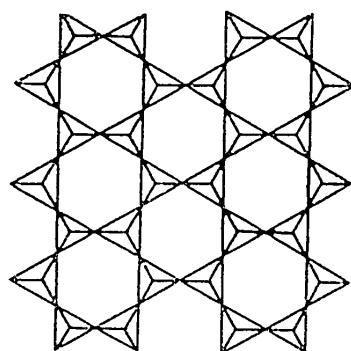


Рис. 1а. Гексагональная сетка SiO_4 тетраэдров
(вид сверху)



Рис. 1б. Гексагональная сетка SiO_4 тетраэдров
(вид снизу)

ую валентность (у кислорода). Аналогично этому октаэдрические группы $\text{Al}(\text{OH})_6$, сцепленные ребрами, т. е. делящие каждую пару ОН-радикалов с соседней группой, образуют слой состава $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 2). Принимая во внимание межатомные расстояния внутри групп SiO_4 и $\text{Al}(\text{OH})_6$ для различных веществ, можно полагать, что наложение кремниевых и алюминиевых слоев произойдет так, что $\frac{2}{3}$ вершин

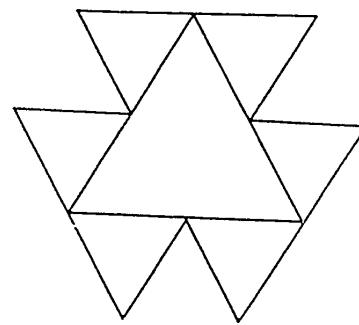


Рис. 2. Сетка $\text{Al}(\text{OH})_6$ октаэдров
(вид сверху)

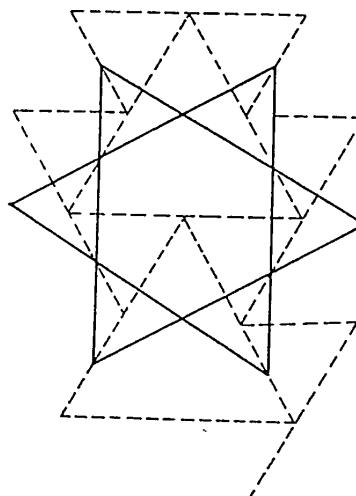


Рис. 3. Сопряжение слоев Si_2O_5
и $\text{Al}(\text{OH})_3$
(положение сетки дано пунктиром)

октаэдров Al не попадает на ненасыщенные вершины тетраэдров (рис. 3). Таким образом, на один атом кремния с $\frac{5}{2}$ атомами кислорода приходится один атом Al с $\frac{3}{2}$ группами гидроксила со свободной стороны и с одной группой OH и $\frac{2}{2}$ атомами кислорода в плоскости контакта со слоем Si_2O_5 . Полученное вещество, точнее слой кристаллической решетки каолина, с нормальным насыщением химических валентных связей, будет иметь формулу:



в точном соответствии с известным составом каолина. На рис. 4 схематически показано поперечное сечение такого слоя.

В распоряжении Грюнера, естественно, были лишь рентгенограммы от порошка каолинита. Поэтому нормальный ход структурного определения, начинающийся с определения элементарной ячейки, был невозможен. Работа свелась к чисто теоретическому построению возможной модели и к сопоставлению теоретических и экспериментальных величин для межатомных расстояний и интенсивностей отражений.

Пространственная решетка каолина образована последовательным наложением описанных слоев. Из структурных данных, относящихся к решеткам, исследованным ранее, известны межатомные расстояния внутри групп SiO_4 и $\text{Al}(\text{OH})_4$.

Приимая их неизменными в решетке каолинита, Грюнер исходил при расшифровке рентгенограмм из следующих размеров элементарной ячейки, содержащей четыре молекулы: $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 8,90 \text{ \AA}$, $c = 14,51 \text{ \AA}$. Что касается угла β , то, полагая сдвиг слоев вдоль оси a на величину $a/4$, автор получил $\beta \approx 100^\circ 12'$. Сопоставляя рентгенограммы с положением и интенсивностями линий, вычисленными из описанной структурной модели, Грюнер получил следующие результаты. Ряд средних и слабых линий не удалось проиндцировать (отклонение от теоретических d на $0,06-0,10 \text{ \AA}$). Ряд отражений, имеющих большую величину теоретически вычисленной интенсивности, не представлены на рентгенограммах. До значения $d = 2,2 \text{ \AA}$ примерно половина теоретически вычисленных отражений представлена на рентгенограммах, с хорошим совпадением в величинах d . Для этих отражений почти нет явных противоречий в значениях экспериментальных и теоретических интенсивностей.

Огромные трудности, возникающие при рентгеновском изучении структуры каолинита, были причиной того, что несмотря на значительные расхождения с опытными данными, структурная модель каолинита по Грюнеру до 1945 г. была единственной. В 1945 г. Бриндли и Робинсон (Brendley a. Robinson) предложили для каолинита триклиническую элементарную ячейку: $a = 5,14 \text{ \AA}$; $b = 8,93 \text{ \AA}$; $c = 7,41 \text{ \AA}$; $\alpha = 91^\circ 8'$; $\beta = 104^\circ 5'$; $\gamma = 90^\circ$. Но их утверждению, рентгенограммы от порошка, полученные ими в камере с высокой разрешающей способностью, удовлетворительно расшифровываются при помощи этих данных.

Необходимо, прежде всего, подчеркнуть, что сама по себе идея слоистой структуры каолинита и других глинистых минералов, решетка которых рассматривается в виде пакетов из тетраэдрических и октаэдрических кислородных (или кислородно-гидроксильных) полизидров, очевидному, нравильна. Эта схема может рассматриваться как итог современных рентгеноструктурных, минералогических и кристаллохимических данных, относящихся к глинистым силикатам (Белов, 1947). Вместе с тем установление действительной структуры минерала представляется еще далеко не решенной задачей, и дальнейшее движение вперед в этой области возможно только путем кардинального улучшения методики

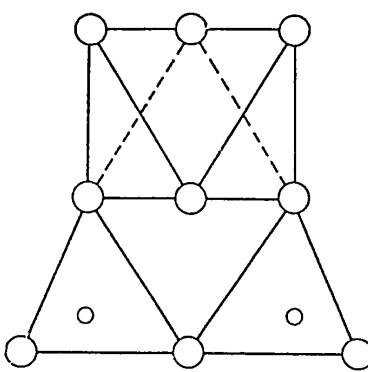


Рис. 4 Сопряжение слоев Si_2O_5
и $\text{Al}(\text{OH})_3$
(вид сбоку)

эксперимента. Существенный дефект модели Грюнера, согласно В. И. Вернадскому,— резкое противопоставление тетраэдрической координации кремния и октаэдрической координации алюминия. Между тем, как неоднократно подчеркивал В. И. Вернадский, вся сумма наших знаний о минералогической и химической функции каолинита указывает на то, что в его решетке, во всяком случае, часть алюминия имеет тетраэдрическую координацию, т. е. в структурном отношении аналогична кремнию. Помимо этого, следует иметь в виду, что действительная форма октаэдров и тетраэдров, а также направление и величина взаимного сдвига пакетов определяются характером сил взаимодействия атомов, составляющих решетку, и могут быть установлены только надежным и детальным структурным исследованием.

Имея в виду все эти обстоятельства, В. И. Вернадский (Вернадский и Курбатов, 1937) искал, что возможность определения структур «...может быть существенно улучшена, как только разовьется более тонкая методика, чем дифракция в пространственных решетках X-лучей — дифракция в пучках электронов».

Несравненно в большей степени внимание исследователей на протяжении 30-х годов привлекала к себе структура монтмориллонита. Исключительная роль этого минерала в почвенных процессах, его важные технические применения в химической технологии в качестве катализатора, наконец, его замечательное новведение в растворах электросолей (обменные реакции)— все это находилось в разительном противоречии с ограниченностью сведений о монтмориллоните с минералогической, кристаллохимической и структурной стороны (см., например, Вернадский и Курбатов, 1937, стр. 24).

Не имея возможности подробно рассмотреть многочисленные работы, посвященные этому минералу, мы кратко остановимся лишь на современных представлениях о его структуре, в связи с проблемами «двоичности» его решетки, набухания и некоторыми другими.

Прежде всего, монтмориллонит отличается от каолинита отношением $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$, которое у первого равно $\frac{1}{1}$, в то время как у второго — лишь $\frac{1}{2}$. Это обстоятельство, вместе с другими данными, заставило исследователей предположить, что отдельные слои, из которых состоит решетка монтмориллонита, имеют то же строение, что и слои гидрофилаита, лучше исследованного минерала. Каждый такой слой состоит из одного слоя решетки гидрофилаита $\text{Al}(\text{OH})_3$ и двух слоев, образованных SiO_4 -тетраэдрами, которые присоединяются к октаэдрическому слою с двух сторон (рис. 5). Такая структура слоя, как легко показать, соответствует формуле: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Сюда необходимо еще добавить «воду набухания» и учесть то обстоятельство, что естественный монтмориллонит по своему химическому составу представляет большее или меньшее отклонение от написанной формулы: повидимому, имеет место изоморфное замещение алюминия на железо или магний.

Как и в случае каолинита, рентгеновское исследование монтмориллонита основано исключительно лишь на рентгенограммах от порошка. По аналогии со снимками от каолинита и по смешению некоторых линий в процессе набухания монтмориллонита различные авторы сделали попытку проиндцировать рентгенограммы, в результате чего возникло представление о «двумерной структуре» монтмориллонита.

В работе Магдефрау и Гофмана (Maegdefrau и Hoffmann, 1937), в которой развивается эта точка зрения, указывается, что на рентгенограммах

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНСТЫХ МИНЕРАЛОВ

121

от монтмориллонита присутствуют лишь линии $h\bar{h}0$ и $o0l$. Наличие первых определяется упорядоченной структурой внутри отдельных слоев, в то время как отражения ($o0l$) могут быть следствием определенной периодичности в направлении, перпендикулярном к плоскости слоя. Отсутствие отражений с индексами $h\bar{h}l$ указывает на то, что взаимное положение отдельных слоев не упорядочено. Монтмориллонит не обладает определенной пространственной решеткой, а состоит из «двумерных» слоев, имеющих упомянутый идеальный состав: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Периодичность в отстояниях слоев, от которой зависит положение ($o0l$) линий, легко меняется в зависимости от поглощения минералом воды.

Различными авторами высказались возражения против «двумерной» модели монтмориллонита, не подкрепленные, однако, рентгеноструктурными данными. В одной из работ, вместо описанной структуры монтмориллонитового слоя, была предложена такая модель, в которой в кремнекислородных слоях, входящих в состав пакетов, соседние тетраэдры обращены вершинами в противоположные направления. Таким путем авторы попытались объяснить повышенную способность монтмориллонита к ионному обмену, в отличие от каолинита. Однако такая модель приводит к формуле, трудно совместимой с опытными данными о составе этого минерала. Кроме того, возникают противоречия с упомянутой выше минимальной величиной для периода с решетки.

В 1944 г. Г. Винклер (Winkler, 1944) выступил с решительными возражениями против работы Магдефрау и Гофмана. Он указал, что в действительности при «набухании» монтмориллонита происходит смещение в сторону меньших углов одной линии, которой приписывался индекс (001). Что касается других линий (особенно характерной линии с $d = 3,05-3,13 \text{ \AA}$), то она индицировалась Магдефрау и Гофманом в образцах с разной степенью «набухания», то как 003, то как 005 и т. д. Винклер обратил внимание на ряд слабых линий на рентгенограммах монтмориллонита, которые не укладываются в схему Магдефрау и Гофмана.

Что касается точки зрения самого Винклера, то она также явно несостоятельна. Этот автор рассматривает дифракцию в одном пакете $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ как трехмерную, так как пакет сам имеет толщину в восемь атомных слоев. Между тем в таком пакете нет иерархии слоев и в третьем направлении. Помимо этого, выбранная Винклером трансляция $c = 6,49 \text{ \AA}$ не соответствует ни экспериментальным данным, ни существующим представлениям о межатомных расстояниях в глинах.

Таким образом, мы приходим к заключению, что при исследовании монтмориллонита, как и в случае каолинита, отчетливо выявляется необходимость применения более тонкой методики, которая позволила бы обнаружить регулярную структуру вещества в небольших частицах минерала и изучить его свойства, нечувствительные для рентгеновских лучей.

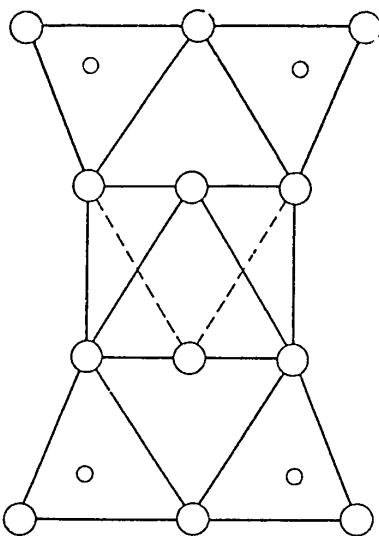


Рис. 5. Сопряжение двух слоев Si_2O_7 с одним слоем $\text{Al}(\text{OH})_3$
(вид сбоку)

В заключение коснемся вопроса о тех возможностях, которые открываются при исследовании высокодисперсных глинистых минералов с параллельным применением электронографии и электронной микроскопии. Сопоставляя эти методы с классическими методами исследования минералов, необходимо иметь в виду, что электронный микроскоп, позволяющий получать снимки с увеличением почти до 190 000 раз, дает в основном морфологию частиц минерала. Полная характеристика объекта достигается следующим образом.

Образцы для электронографического и электрономикроскопического исследования представляют собой тончайшие осадки иззвеши, полученные испарением воды или другой диспергирующей жидкости на пленке целлулоида или коллоидия. При толщине осадка порядка $\sim 10^{-6}$ см, в расположении частиц на пленке проявляется влияние их формы. Это обстоятельство специфично для нашего метода и создает большие возможности для исследования, недоступные рентгенографии или поляризационной оптической микроскопии, где приходится пользоваться образцами с ионеречным сечением, примерно, в 10 или 100 тысяч раз большим, т. е. образцами, состоящими по толщине не из элементарных частиц минерала, а из многих агрегатов, в свою очередь, состоящих из многих частиц.

В результате, в наших образцах наблюдается ориентация пластинчатых или игольчатых кристалликов развитыми гранями параллельно плоскости пленки. Эта ориентация позволяет сделать важные заключения о размерах и габитусе частиц минерала из электронограмм, т. е. дифракционных изображений. Наиболее важным следствием ориентации в электронографических образцах является то, что вместо снимков от поликристалла, электронограф дает так называемые снимки от косых текстур, в которых происходит развертка отражений с различными значениями индексов l , с одной стороны, и суммы $hx + ky$ — с другой. Обработка таких снимков открывает возможность расшифровки сложных структур даже неортогональных решеток.

Далее, изучая различную резкость (и, соответственно, диффузность) тех или иных отражений на снимках, содержащих $h\bar{k}o$ и $h\bar{k}\bar{l}$ отражения, можно сделать заключение о совершенстве кристаллической структуры частиц минерала. С другой стороны, наблюдая по электронограммам совершенство упомянутой ориентации частиц минерала на подкладке, можно заключить о габитусе этих частиц и о степени их механического разрушения. Все эти выводы проверяются и сопоставляются со снимками на электронном микроскопе.

Такова схема исследования, которая соответствует настоящей стадии развития этих методов.

В настоящей статье приводятся результаты работ, выполненных под руководством автора научными сотрудниками: Е. Л. Йанидуе, Б. Б. Звягинским и ранее Л. И. Татариновой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Техника электронографического исследования подробно описана в нашей книге «Дифракция электронов» (Пинскер, 1949). Поэтому здесь мы ограничимся лишь несколькими замечаниями, имея в виду исследования глинистых минералов.

Для получения электронограмм использовался электронограф Института геохимии и аналитической химии им. В. Н. Вернадского, изготовлен-

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

123

тенный еще в 1936 г. Небольшой переделке подвергся лишь кристаллодержатель. К нему был добавлен механизм для управления «на расстоянии» экспериментатором, сидящим перед экраном фотографической части. Как уже указывалось ранее, характерная черта этого прибора — большое расстояние L — от образца до фотопластинки, составляющее 1100 мм; данный электронограф является самым большим из всех, описанных в нашей и зарубежной литературе. Эта конструкция неоднократно подвергалась критике со стороны некоторых авторов за ее громоздкость. При этом указывалось, что снимки, полученные на малом приборе, могут быть увеличены оптическим путем, если прибор обеспечивает достаточную резкость изображения. Однако много летний опыт работы с глинистыми минералами, так же как и специально поставленная сравнительная съемка монтмориллонита в электронографе Института кристаллографии с расстоянием $L = 670$ мм, привели нас к убеждению о целесообразности применения прибора с большим L к нашим объектам. Чрезвычайная сложность электронограмм от глинистых минералов при косой съемке, с членом отражений около 100 (и более) с большим диапазоном в плотности очертания и в степени резкости представляет непреодолимые трудности при последующем оптическом увеличении. При этом надо иметь в виду, что оценка интенсивности отражений, необходимая для определения тонкой структуры, не может быть произведена после оптического увеличения.

С другой стороны, обработка электронограмм на компьютере с соответствующим увеличением также представляет неудобство. Это относится особенно к тем случаям, когда при геометрической расшифровке сложных снимков необходимо общее изучение дифракционного изображения и выполнение измерений по самым различным направлениям.

При конструировании кристаллодержателя, в частности деталей, непосредственно несущих пластиинки с образцами, особенное внимание было обращено на обеспечение возможности съемки под большими углами к пучку, т. е. при повороте из вертикального положения до $\sim 70^\circ$. С этой целью были приняты меры к тому, чтобы при таком положении образца электронный пучок не заслонялся выступающими частями механизма кристаллодержателя.

Для откачки электронографа мы в последние годы пользуемся масляным диффузионным насосом одного из типов, выпускаемых нашей отечественной промышленностью. Насос этот отличается компактностью, а при небольшом форсировании нагрева откачивает установку от умеренного форвакуума ($\sim 0,05$ мм ртутi), буквально, в 2–3 мин.

Ускоряющее напряжение поддерживается высоковольтной установкой рентгеновского типа, емкостью ($\sim 0,01 \mu F$), приключенной параллельно электронографу. Съемка обычно производилась при напряжении 50–60 кв.

Образцы для исследования приготавливались осаждением частиц минерала из водной взвеси на цемаглюонидную пленку. Наилучшие электронограммы получались от наиболее дисперсных фракций. В одних случаях порошок минерала, размешанный в воде, непосредственно выделял мельчайшую взвесь, пригодную для съемки; в других — требовалось предварительно растереть образец в сухом или в увлажненном состоянии. Применение электродиализа не необходимо. В наших исследованиях пока еще не удалось обнаружить структурного различия образцов, насыщенных различными катионами, однако более тщательное изучение этого вопроса весьма желательно. Необходимо заметить, что стремление к исследованию наиболее дисперсных фракций несколько ограничивает значимость

электронографических данных, в особенности при исследовании смеси минералов, различающихся по удельному весу, по дисперсности, габитусу частиц и т. д. Однако чистотальное измельчение образцов, так же как и исследование проб, взятых с разных уровней при осаждении взвеси, позволяет детальнее исследовать подобные смеси.

Как уже упоминалось, первостепенное значение для успеха электронографического исследования имеет ориентация частиц минерала базисной плоскостью параллельно подкладке. Совершество этой ориентации зависит от ряда факторов: габитуса частиц, концентрации минерала во взятой капле взвеси, температуры (скорости) испарения воды. Наилучший метод для получения пленок с хорошей ориентацией — испарение капли весьма мало концентрированной взвеси при комнатной температуре. Во многих случаях хороший эффект давали образцы, полученные испарением почти совершенно прозрачной суспензии каолинита или монтмориллонита. Если при исследовании образцов, полученных таким методом, обнаруживается недостаточно совершенная ориентация кристаллик, то можно сделать заключение о том, что пластинчатая форма частиц плохо выявлена, вероятнее всего в результате разрушения и диспергирования¹. Это заключение нуждается в проверке при помощи электронного микроскопа. Для минералов, которые состоят из частиц, не обладающих пластинчатой формой, характер и степень ориентации требуют специального изучения. Наилучшим образом это может быть сделано параллельным применением электронографии и электронной микроскопии.

Что касается методики электрономикроскопического исследования, то она ничем не отличается от описанной в литературе. Съемка производилась на электронном микроскопе ГОИ при ускоряющем напряжении около 30 кв. Препараты готовились высушиванием капли такой же взвеси минерала в воде, как и для электронографии, на специальных сеточках, укрепляемых затем в объективной линзе микроскопа. Применяемое электрономикроскопическое увеличение: 6000—8000—10 000. Достаточная резкость снимков допускала последующее увеличение при печатании копий.

КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОНОГРАММ

Основы геометрической теории расчета электронограмм изложены в V главе нашей книги «Дифракция электронов» (1949), куда мы отсылаем читателя для более глубокого ознакомления с вопросом.

При исследовании образцов глинистых минералов основными типами электронограмм являются перпендикулярные и косые снимки от ориентированных или текстурированных пленок. Имеются в виду пленки, в которых пластинчатые кристаллики располагаются базисом более или менее точно параллельно подкладке и вполне беспорядочно в плоскости пленки (по азимуту). Перпендикулярные снимки получаются при такой установке, когда электронный пучок, падающий на образец, образует прямой угол с плоскостью пленки, и соответственно косые снимки — когда образец поворотом вокруг оси, лежащей в плоскости пленки и перпендикулярной к пучку, выводится из перпендикулярного положения. В редких случаях удается получить точечные электронограммы, которые соот-

¹ Разумеется, это относится к образцам, при приготовлении которых не применялось растирание минерала в ступке.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

125

вествуют условия точной взаимной ориентации тончайших пластинчатых кристалликов такие и по азимуту: при этом образуется как бы один кристалл, занимающий тот или иной участок на образце. Такие точечные электронограммы, полученные от талька, лакрита и нирофиллита, представляют собой правильные гексагональные точечные сетки. Они передают структурную характеристику однотипного решетки глинистого минерала и не позволяют сделать какие-либо заключения о пространственной структуре. Их рисунок служит

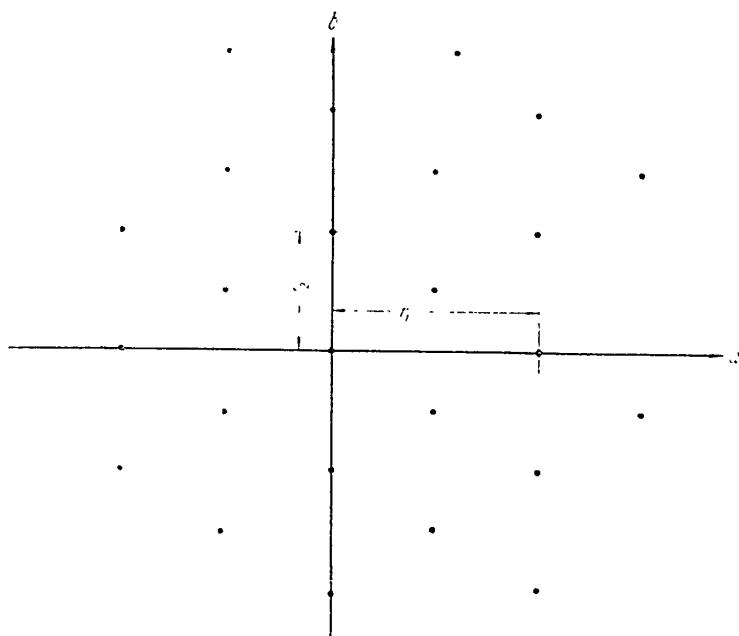


Рис. 6. Проведение осей a и b и определение периода h на точечной электронограмме глинистого минерала

отражением псевдогексагонального характера алюмосиликатов (и магниевых силикатов): как мы указывали выше, упомянутые пакеты состоят из наложенных друг на друга бесконечных гексагональных сеток из тетраэдров и октаэдров.

Кристаллические решетки слоистых силикатов описываются так, что оси a и b лежат в плоскости, параллельной этим пакетам, и ось c пересекает их под тем или иным углом. Благодаря моноклинному характеру решетки, межплоскостные расстояния для hko отражений, помимо отражений oko , передаются в упомянутых точечных электронограммах с некоторым искажением. Искажение, зависящее от моноклинного угла β , составляет максимально $\sim 5\%$ и, как легко показать, уменьшается (или сводится к нулю) благодаря несовершенной ориентации кристалликов. Поэтому точечные электронограммы позволяют (с небольшой ошибкой) определить периоды идентичности или размеры элементарной ячейки в плоскости базиса. Это производится так. На точечной сетке, представляющей конец электронограммы, через соответствующие ряды точек проводятся две оси под углом 90° друг к другу (рис. 6). При этом совокупность рефлексов образует центрированную плоскую сетку, что выражает определенный закон погашений и соответствует псевдогексагональности решеток. Измеряя расстояния r_1 и r_2 по осям от начала коор-

длинаг до ближайших к нему точек, можно определить периоды a и b по формулам:

$$a = \frac{L}{r_1} \text{ и } b = \frac{L}{r_2}, \quad (\text{Га. 4})$$

где L — расстояние от образца до фотопластиинки и λ — длина электронной волны, зависящая от ускоряющего напряжения.

Однако основное значение при исследовании едини имеют косые снимки от пленок, в которых изогнутые кристаллики располагаются по всем направлениям по азимуту, т. е. в плоскости пленки, оставаясь параллельными этой плоскости своими базисными гранями. Прямой снимок от такой пленки содержит отражения только от прозраческих плоскостей, которые, в соответствии с описанной установкой (т. е. выбором осей), имеют индексы $h\bar{k}l$. Эти отражения образуют равномерно зачерненные окружности, так что электронограмма подобна снимку от поликристалла, в котором нет никаких преимущественных направлений кристалликов. Однако отличие тотчас же обнаруживается, как только образец выводится из положения, перпендикулярного пучку. Отдельные рефлексы приобретают форму более или менее коротких дуг окружности и располагаются по характерным эллиптическим кривым. Все эллизы имеют общий центр и общие главные оси. Направление, представляющее малые оси эллисов, параллельно оси поворота образца в косое положение к пучку. Все отражения, расположенные на этом направлении, в точности соответствуют отражениям, представленным на прямом снимке. Однако они имеют форму дуг и должны рассматриваться как окружности, выродившиеся при повороте образца.

Для понимания механизма образования таких электронограмм их можно сравнить с электронограммами от пленок с таким же расположением кристалликов, однако имеющими не моноклинную, а ромбическую тетрагональную или гексагональную решетку. Будем для краткости называть их ортогональными кристаллами, имея в виду, что ось c в таких решетках, в отличие от моноклинных, перпендикулярна к плоскости базиса (плоскости ab).

Электронограммы от ориентированных пленок ортогональных кристалликов при косой съемке обнаруживаютряду с эллисами также и с левые линии. Отражения, расположенные на различных эллисах, одновременно группируются по равноотстоящим прямым, параллельным малой оси эллисов. Анализ геометрических условий отражения в такой съемке, подробно разобранный в нашей книге, приводит к следующему простому закону в расположении отражений на эллисах и левых линиях.

1. На данном эллисе группируются отражения с одинаковыми h и k индексами.

2. На данной левой линии — отражения с одинаковым индексом l , так что малая ось эллисов соответствует $l = 0$ (как на прямом снимке), а по обе стороны от нее располагаются уровни соответственно: $l = +1, \pm 2 \dots$

Вновь возвращаясь к моноклинным образцам, заметим, что электронограммы от таких образцов, вообще говоря, характеризуются отсутствием выраженных слоевых линий. В силе остается правило, относящееся к эллисам, которые группируют отражения с постоянными значениями h и k индексов и последовательно возрастающими значениями индекса l . Поэтому инцидентование отражений становится более сложной задачей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

1-7

На рис. 7 показано расположение осей, обычно применяемых для описания структуры моноклинных минералов. Так как угол между осями c и b — прямой, то описанные косые снимки по отношению к индексам k (по оси b), т. е. к отражениям okl , не должны отличаться от снимков для ортогональных кристаллов. Однако расположение отражений okl по слоевым линиям маскируется наложением большого числа других отражений. Дело еще больше усложняется несвойственностью глинистых минералов. Внимательное рассмотрение рис. 6 обнаруживает, что отражения 110 и 020, так же как и 200 и 130 и т. д., попарно, равно отстоят от нормали к плоскости ab . Благодаря этому распределение отражений по эллипсам на косых снимках от глинистых минералов может быть описано следующим образом:

на 1 м. эллипсе расположаются отражения	11 \bar{l} , 02 \bar{l} , 11 \bar{l}
в 2 м.	" " "
в 3 м.	" " "
в 4-м	" " "
в 5-м	" " "
и т. д.	
	13 \bar{l} , 20 \bar{l} , 13 \bar{l} , 20 \bar{l}
	22 \bar{l} , 04 \bar{l} , 22 \bar{l}
	24 \bar{l} , 31 \bar{l} , 24 \bar{l} , 31 \bar{l}
	33 \bar{l} , 06 \bar{l} , 33 \bar{l}

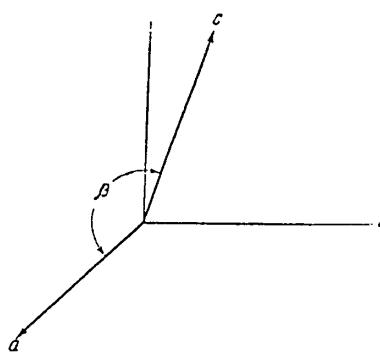


Рис. 7 Выбор monoclinicных осей для описания решеток глинистых минералов

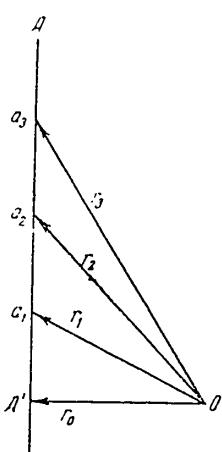


Рис. 8 Построение диаграммы высот для рефлексов одного эллипса на электронопримме от косых текстур. r_i равны обратным значениям величин d_{hkl}

наносится на чертеж (рис. 8). Из общего центра O проводят сначала перпендикуляр r_0 к линии высот AA' , так что длина его равна обратной величине межплоскостного расстояния d , соответствующего малому

Более глубокое изучение вопроса позволило установить закономерности расположения на данном эллипсе отражений с различными значениями индекса l . Высота D данного отражения над нулевой слоевой линией выражается формулой:

$$D = \frac{h \cdot l \lambda}{a \operatorname{tg} \beta \sin \varphi} + \frac{l \cdot l \lambda}{c \sin \beta \sin \varphi}. \quad (2)$$

Здесь φ — угол поворота пленки из вертикального в косое положение к пучку. Формула показывает, что высота D зависит не только от величины l , как в снимках от ортогональных решеток, но и от величин h и a . Отражения с одинаковыми l , но не равным значением h , например, 202 и 022, не будут лежать на одной слоевой линии.

При расчете таких электронограмм необходимо пользоваться величинами межплоскостных расстояний для отражений, сгруппированных в данном эллипсе. Эти исходные, экспериментальные данные используются для построения высот отражений над нулевой слоевой линией. Для этого из каждого межплоскостного расстояния d определяют обратную величину $r = 1/d$. Каждая группа величин r , относящихся к одному эллипсу,

диаметру данного эллипса, а затем и величины r_i в порядке возрастающей длины. Отрезки Aa_i удобны в том отношении, что они непосредственно равны величинам:

$$\frac{h_i}{a \lg \beta} + \frac{l_i}{c \sin \beta}. \quad (3)$$

Таким образом, исключаются $L_1 t$ и φ , относящиеся в отдельности к каждому данному эксперименту.

Более точные данные для высот можно получить аналитическим путем:

$$Aa_i = \sqrt{r_i^2 - r_0^2}. \quad (4)$$

Анализируя совокупность таких схем, относящихся к различным эллипсам, например, к 1-му ($11 l, 02 l$) и ко 2-му ($13 l, 20 l$), можно установить некоторые постоянные разности, соответствующие разделялью величинам

$$1/a \lg \beta \text{ и } 1/c \sin \beta \quad (5)$$

и, таким образом, проиндицировать отражения

Точное и окончательное определение искомых величин c и β производится следующим образом (Вайнштейн, 1950). Рассмотрим отрезки r_i , относящиеся к 3-м рефлексам, у которых индекс l последовательно увеличивается на 2, например: 200, 202, 204. На рис. 9 отдельно дана диаграмма высот для этих рефлексов. Отрезки, обозначенные на чертеже c^* , очевидно, равны величине $2/c \sin \beta$. Применим к треугольникам I и II известные теоремы о квадрате стороны, лежащей против тупого и, соответственно, острого угла:

$$r_3^2 = r_2^2 + c^{*2} + 2r_2 c^* \cos \beta^*,$$

$$r_1^2 = r_2^2 + c^{*2} - 2r_2 c^* \cos \beta^*.$$

Складывая эти уравнения, получим выражение для величины c^* :

$$c^* = \frac{r_1^2 + r_3^2}{2} - r_2^2 \quad (6)$$

и вычитая их, формулу для определения угла β^*

$$\cos \beta^* = \frac{r_3^2 - r_1^2}{4c^* r_2^2}. \quad (7)$$

Можно показать, что моноклинный угол β нашей решетки связан с углом β^* следующим образом:

$$\beta = 180^\circ - \beta^*$$

и, таким образом,

$$-\cos \beta^* = \cos \beta$$

и формула (7) дает нам искомый моноклинный угол. Зная величину c^* и β , можно вычислить третий период — c .

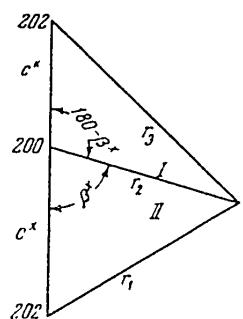


Рис. 9 К вычислению обратного периода c^* и угла β из диаграммы имеются вывод формул (6) и (7), см. в тексте

соответственно, острого угла:

Р
М
Н
М
Ч
П
Х
9

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

129

Помимо изложенной, чисто структурной и количественной расшифровки снимков, их систематическое, сравнительное исследование для различных минералов в соединении с электрономикроскопической картиной позволяет сделать важные для минералогии заключения о тех или иных несовершенствах структуры, о габитусе, размерах частиц и ряде других данных. Об этом мы упоминали во введении.

Остановимся на методе непосредственного экспериментального решения вопроса о «двумерности» той или иной структуры. Такая возможность реально имеется в электронографии и была использована при изучении монтмориллонита.

При описании снимков от косых текстур мы указывали, что отдельные отражения в виде дуг, имеющие общие h и k индексы, располагаются на этих снимках по эллипсам. При этом необходимо заметить, что дискретный характер эллипсов, т. е. раздельность соседних отражений на данном эллипсе, зависит от двух условий: величины, периодичности решетки по оси c и совершенства структуры вдоль этого направления, т. е. правильности во взаимном расположении отдельных пакетов слоистой структуры. Если эта правильность нарушается, т. е. образец представляет собой неправильное нагромождение отдельных слоев, тогда раздельность рефлексов вдоль эллипса пропадает, и на электронограммах появляются скошенные эллиптические кривые. Такие снимки были впервые получены для пленок кристаллизованного из воды $CdCl_2$ (Пинкер и Татаринова, 1941). Тем самым была доказана возможность прямой экспериментальной проверки двумерного характера тех или иных глинистых минералов.

Рассмотрим теперь те особенности электронограмм, которые более или менее значительно усложняют описанные выше идеальные схемы дифракционных картин и зависят от реальных свойств объектов исследования. Наиболее существенная особенность — несовершенство ориентации в пленках: как правило, параллельность базисных граней пластинчатых кристалликов плоскости пленки сохраняется лишь приближенно, с разбросом вокруг идеального расположения, зависящим от степени разрушения пластинок. В естественных образцах, в зависимости от условий образования и генезиса, пластинчатые кристаллики оказываются более или менее раздробленными, и параллельно с уменьшением размера сохранившихся базисных граней уменьшается совершенство указанной ориентации. Разброс в положении кристалликов вокруг точного расположения непосредственно оценивается по угловой величине дуг, какими представляются отражения на электронограммах. Слияние этих дуг, в особенности поблизу центральной слоевой линии, затрудняет расшифровку электронограмм, а тем самым и структурные определения по методике, описанной выше. Естественно, что это ухудшение ориентации и «порча» дифракционной картины прямо указывают на соответствующие особенности в строении объекта, что представляет интерес для его минералогической характеристики.

Другая важная особенность многих снимков — существенно различная резкость отражений, в зависимости от того, принадлежат ли они к призматическим плоскостям (hko) или к пирамидальным (hkl). Как правило, первые резче вторых. Это непосредственно указывает на различие в размерах кристалликов в плоскости базиса и по толщине. Наблюдаются случаи, когда снимки от косых текстур содержат резкие отражения лишь по центральной слоевой линии с индексами (hko). Что же касается отражений hkl , расположенных по эллипсам, то они становятся все более диффузными.

по мере удаления от нулевой линии. В этом проявляется малая толщина пластинок минерала и несовершенство трехмерной структуры. Наиболее важное свидетельство такого несовершенства — малая интенсивность или, часто, полное отсутствие дальних максимумов в направлении, перпендикулярном к нулевой слоевой линии.

Малая толщина пластинок минерала или нарушение правильности во взаимном расположении слоев может проявляться также в своеобразной асимметрии дифракционных максимумов. Дуги, представляющие те или иные отражения, имеют резкий край со стороны, обращенной к центральному пучку, и интенсивность их постепенно убывает в противоположных направлениях.

Таким образом, может быть получена сравнительно полная структурная и морфологическая характеристика объекта.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАОЛИНITA, МОНТМОРИЛЛОНИТА, НИРОФИЛITA И ТАЛЬКА

Прежде всего было важно проверить при помощи изложенных выше методов структурные модели, предложенные Грюнером и Бриндли и Робинсоном для решетки каолинита.

Такая проверка была произведена в работе автора совместно с Е. Л. Ланайдзе и Л. Н. Татариновой (1948). Были получены электронограммы всех трех указанных типов: точечная от накрита, перпендикулярные и косые снимки от ориентированных пленок различных каолинитов. Полученные электронограммы типа косых текстур от каолинита Елецкого месторождения и чешского каолинита из Цетлица не обнаружили никакого различия. Снимки, полученные в этой первой работе из наших исследований глинистых минералов, не были еще подвергнуты столь детальному анализу, как это удалось сделать впоследствии. Тем не менее были определены межплоскостные расстояния, соответствующие 1-му и 2-му эллипсам. Эти величины были сопоставлены с теоретическими значениями межплоскостных расстояний для отражений, принадлежащих к данным эллипсам. Таким путем была установлена и ее совместимость упомянутых структурных моделей с нашим экспериментальным материалом. Таков был существенный результат первой работы.

В настоящее время можно сделать следующий шаг в исследовании каолинита. Пользуясь изложенной выше методикой точечных снимков и снимков от косых текстур для моноклинных решеток, можно однозначно определить элементарную ячейку этого минерала. Точечные снимки от накрита были использованы еще в упомянутой работе для вычисления периодов a и b элементарной ячейки в плоскости базиса. Значения этих величин

$$a = 5,14 \text{ \AA} \text{ и } b = 8,90 \text{ \AA}$$

соответствуют рентгеновским данным. Что касается величин c и β , то они были определены в результате анализа диаграмм типа рис. 9, построенных по экспериментальным значениям d , полученным в первой работе.

Необходимо отметить, что расположение рефлексов, повидимому, принадлежащих к oko , на нулевой слоевой линии и рефлексов okl , также образующих слоевые линии, делает маловероятной триклиническую решетку, как это полагают для каолинита Бриндли и Робинсон. Правда, угол α

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛЮНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

131

по их данным, отличается от прямого лишь на величину $1^{\circ}48'$, а поэтому заключение о моноклинности решетки каолинита представляется недостаточно надежным. Однако тут же можно указать, что основное положение этих авторов, из которого они исходили, предлагая триклинную ячейку, неубедительно. Речь идет о том, что рентгенограммы с более высокой разрешающей силой содержат большее число линий, чем это следует из моноклинной модели Грюнера. Между тем совпадение многих линий, согласно модели Грюнера, следует не из моноклинности элементарной ячейки, а из специального условия:

$$\frac{2}{a \tan \beta} = \frac{1}{c \sin \beta}, \quad (8)$$

которое является следствием выбранных значений c и угла β . Благодаря этому совпадают отражения: 110 и $1\bar{1}\bar{1}$; 111 и $1\bar{1}\bar{2}$; ... 200 и $20\bar{2}$; 202 и $2\bar{0}\bar{4}$; ... 220 и $2\bar{2}\bar{2}$; ... Расположение рефлексов на электронограммах от каолинита показывает, что условие (8) не выполняется, вследствие чего наблюдаемое число отражений превосходит число теоретически вычисляемых.

Рассматривая последовательные отражения, соответствующие 1-му эллипсу, можно показать, что они имеют индексы:

A	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
020	110	111	021	111	112	022	112	113...

и отражения, расположенные на 2-м эллипсе, имеют индексы:

130	200	202	131	132	201	203	132	133	202...
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	--------

Используя экспериментальные величины d_i , относящиеся к соответствующим индексам, и вычисляя из них $r_i = 1/d_i$, мы определили по формулам (6) и (7) значения моноклинного угла β и периода c для решетки каолинита. Найденная величина элементарной ячейки каолинита описывается следующим образом:

$$a = 5,14 \text{ \AA}; b = 8,92 \text{ \AA}; c = 7,34 \text{ \AA}; \beta = 103^{\circ}56'.$$

В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния для ряда плоскостей каолинита, вычисленные в соответствии с найденной ячейкой, и экспериментальные данные: электронографические и рентгеновские. Очевидно, что выбранная элементарная ячейка достаточно хорошо передает положение рефлексов.

Заметим, что при соотнесении экспериментальных и теоретических данных в табл. 1 следует иметь в виду, что надежность индицирования рефлексов на электронограммах определяется не только близостью соответствующих значений d к теоретическим величинам, но прежде всего принадлежностью к тому или иному эллипсу и отстоянием от нулевой слоевой линии.

Эти обстоятельства также следует иметь в виду в связи с вопросом о принадлежности к дифракции от каолинита тех или иных рефлексов, приводимых различными авторами.

Следующая задача — определение пространственной группы. При нашем индицировании рефлексов на электронограммах и рентгенограммах каолинита закон погашений формулируется следующим образом:

Таблица 1
Индцирование рентгенограмм и электронограмм от каолинита

№/п.	Межплоскостные расстояния $d, \text{\AA}$			hkl	Экспериментальные интенсивности	
	экспериментальные		теорети-ческие		рентген	электрон
рентген	электрон					
1	7,14	—	7,14	001	Очень сильная	—
2	4,43	4,44	4,46	020	То же	Очень очень сильная
3	4,35	4,36	4,35	110	—	—
4	4,16	4,13	4,13	111	Сильная	—
5	3,83	3,77	3,78	021	Средняя	—
6	3,58	—	3,57	002	Очень сильная	—
7	3,38	3,37	3,40	111	Слабая	—
8	3,085	3,08	3,10	112	Очень слабая	—
9	2,78	2,74	2,78	022	То же	—
10	2,56	2,56	2,57	130	Среднесильная	Очень сильная
11	2,50	{2,50	2,505	131	—	—
12	{2,48	2,49	200	Сильная	Очень сильная
13	2,36	2,38	003	Очень сильная	—
14	2,33	2,33	202	—	Очень сильная
15	2,31	2,29	2,32	131	Среднесильная	Средняя
16	2,29	2,303	113	То же	—
17	2,24	2,23	{2,23	040	—	—
			{2,22	132	—	—
			—	023	—	—
18	2,20	2,185	2,19	201	Очень слабая	Очень слабая
19	2,00	1,985	1,982	203	Средняя	Сильная
20	1,95	1,94	1,96	132	Слабая	Слабая
21	1,89	1,87	{1,89	113	То же	Очень очень слабая
			{1,86	042	» »	—
22	1,84	1,83	1,835	133	—	—
			202	» »	—	—
			114	» »	—	—
23	1,79	—	1,79	004	—	—
24	1,67	1,68	1,68	150	Сильная	Средняя
25	—	1,665	{1,66	204	—	—
			{1,65	024	—	—
26	1,615	1,62	{1,6-8	133	Средняя	Средняя
			{1,626	043	—	—
27	1,585	1,575	1,57	134	Очень слабая	Слабая
28	1,54	1,54	1,54	203	Слабая	Средняя
29	1,485	1,485	1,487	060	Сильная	Очень сильная
30	1,453	1,44	{1,455	061	Очень слабая	Среднеслабая
			{1,44	330	—	—
31	1,39	1,39	1,395	205	То же	—
32	1,37	1,36	{1,38	134	—	—
			{1,372	062	—	—
33	1,34	{1,36	025	Среднеслабая	—
			{1,35	115	—	—
34	1,31	{1,316	135	—	—
35	1,28	1,28	1,275	204	Средняя	—
36	1,26	—	1,26	260	Среднеслабая	Слабая
			063	To же	—	—

Приступают hkl рефлексы, у которых сумма $h + k$ четная; приступают hol рефлексы, у которых h четное и l любое — четное или нечетное¹.

Этим условиям из моноклинных пространственных групп удовлетворяют 2: C_s^3 и C_{2h}^3 . 1-я содержит плоскости симметрии и плоскости зеркального скольжения, параллельно оси c . 2-я, кроме того, оси 2-го порядка, перпендикулярные к оси c .

Дальнейшее исследование структуры требует детального изучения интенсивностей. Однако, принимая в первом приближении, что решетка

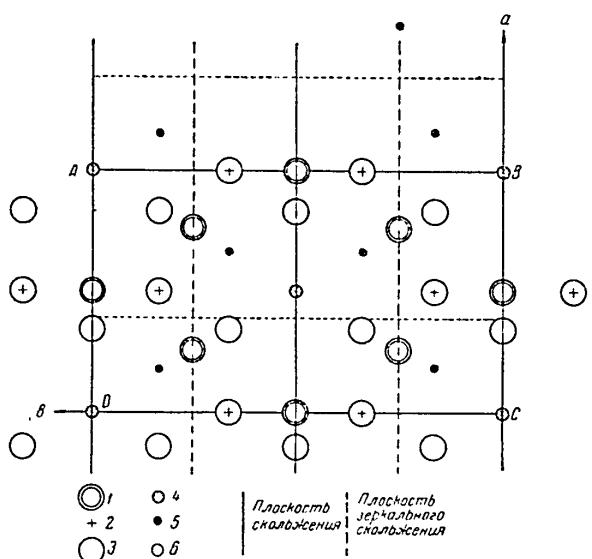


Рис. 10а. Проекция структуры одного пакета каолинита на плоскость базиса ab . $ABCD$ — границы элементарной ячейки. Мелкий пунктир показывает смещение соседнего слоя вдоль оси a
1 — О в основании тетраэдр; 2 — +; 3 — О в вершинах тетраэдр; 4 — Si; 5 — .; 6 — Al; 6 — ОII в нижней плоскости октаэдр; 5 — Al; 6 — ОII в верхней плоскости октаэдр.

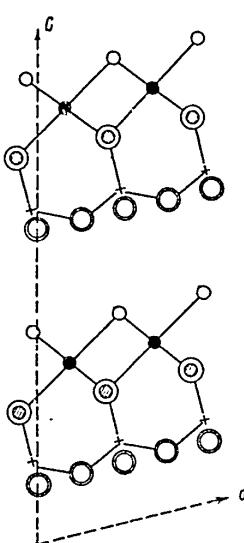


Рис. 10б. Проекция структуры каолинита на плоскость ac .
(Условные обозначения те же, что на рис. 10а)

каолинита построена из слоев описанного выше типа, можно сделать следующие заключения об их взаимной ориентации.

На рис. 10а показано положение осей a и b нашей элементарной ячейки. Как видно из рисунка, структура обладает плоскостями симметрии m и плоскостями зеркального скольжения a (с трансляцией на полпериода по оси a). Верхний слой смешен относительно нижнего вдоль оси a на величину $0,38 a$ (мелкий пунктир). Очевидно, что пространственная группа C_{2h}^3 отпадает, так как слои располагаются полярно, т. е. одинаковыми группами, например, ОII-группами, вверх. Благодаря этому поворотные оси в плоскости ab исчезают. Единственной пространственной группой, совместимой с совокупностью наших данных, остается C_s^3 . Рис. 10а, б, в и г позволяют сравнить нашу элементарную ячейку с моделью Грюнера.

Дальнейшая работа по уточнению положения атомов в структуре каолинита продолжается.

¹ Хотя 2-е условие — следствие 1-го, мы его приводим, подчеркивая возможность для hol четного и нечетного l , чем исключается группа C_s^4 , предлагавшаяся ранее.

Структура монтмориллонита, пирифиллита и талька исследовалась нами совместно с Б. Б. Звягиным (1949а и б). В первой стадии работы были получены электронограммы при прямой и косой съемках от образцов монтмориллонита из различных месторождений. Наиболее интерес для установления структурных и морфологических различий представляли косые снимки — снимки от косых текстур. Оказалось, что различные образцы различаются резкостью, чистотой и богатством отражений, которые могут быть использованы для исследования на косых снимках.

Следующие минералы, вследствие размытости hkl рефлексов и недостаточно строгой ориентации частиц на илленике, оказались на данной стадии

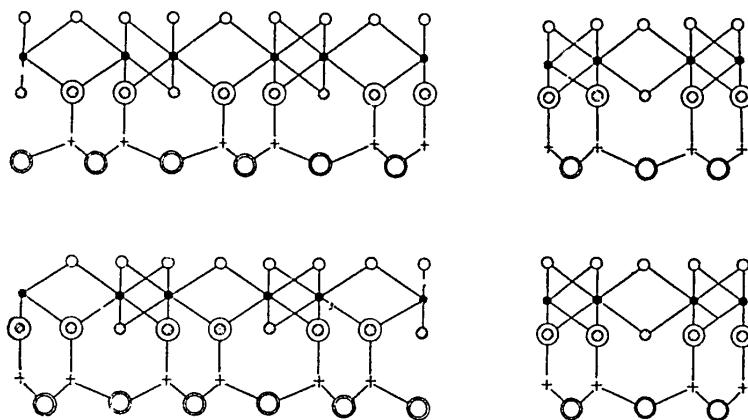


Рис. 10а. Проекция структуры каолинита на плоскость bc
(модель Грюнера)
(Условные обозначения те же, что на рис. 10а)

Рис. 10г. Проекция структуры каолинита на плоскость bc
(наша модель)

исследования трудно доступными для структурного определения: крымский киль, азербайджанский гелеби, джебельский бентонит, гумбрин и некоторые образцы асканита с ёмкостью поглощения 130 микроэквивалентов на літр.

В противоположность этому, образцы монтмориллонита из асканского месторождения с ёмкостью поглощения 75 микроэквивалентов на літр дают несравненно более резкие и богатые отражениями снимки, которые и были подвергнуты тщательной и всесторонней обработке. Прежде всего снимки от косых текстур, полученные от этого асканита, образованы эллипсами, на которых располагаются ясно очерченные, разделенные отражения с индексами hkl , что служит прямым экспериментальным подтверждением пространственного характера решетки минерала и опровергает концепцию двумерности.

Переходя к результатам определения элементарной ячейки этого минерала, прежде всего подчеркнем, что внимательное рассмотрение косого снимка позволяет с уверенностью установить для этой решетки моноклинную симметрию и отбросить предположение о триклинической структуре. Действительно, отражения oko 020, 040, 060 и 080, лежащие, соответственно, на 1-м, 3-м, 5-м и 8-м эллипсах, повидимому, точно располагаются на пульевой слоевой линии. Это непосредственно указывает на перпендикулярность оси b к оси c ; с другой стороны, из описанных выше точечных снимков (дающих одинаковый гексагональный узор для накри-

и широфиллита), как мы уже указывали (см. рис. 8), следует взаимная перпендикулярность осей a и b .

Поскольку периоды a и b для монтмориллонита совпадают с соответствующими периодами других глинистых минералов, они могут считаться известными из приведенного выше определения для накрита. Таким образом, из косых снимков от монтмориллонита следует определить период c и моноклинный угол β . Для этого необходимо было проанализировать наблюдаемую последовательность отражений на эллипсе. Основную роль сыграл 1-й эллипс, который должен включать в себя отражения: 11 l , 11 $l + 02 l$. На электронограммах от монтмориллонита 1-й эллипс образован дугами примерно равнотетацими. Такое расположение возможно при отсутствии погашений, если (см. уравнения 5)

$$\frac{3}{a \operatorname{tg} \beta} = \frac{1}{c \sin \beta} \quad (9)$$

или, при наличии некоторых погашений, если

$$2/a \operatorname{tg} \beta = \frac{1}{c \sin \beta}. \quad (10)$$

Тщательный анализ других эллипсов привел нас к единственному возможному для этой структуры условию (9).

Отсюда мы с уверенностью проиндицировали отражения на основных эллипсах с измерением соответствующих высот и получили большое число определений для величин $\frac{1}{a \operatorname{tg} \beta}$ и $\frac{1}{c \sin \beta}$. Из соответствующих средних значений мы определили период c и угол β . Элементарная ячейка монтмориллонита определяется, согласно нашим измерениям, следующими величинами:

$$\begin{aligned} a &= 5,17 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 8,94 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 9,95 \text{ \AA} \pm 0,06 \text{ \AA} \\ \beta &= 99^{\circ}57' \pm 6'. \end{aligned}$$

Заметим, что полученные нами значения c и β для асканита естественного, а также насыщенного, соответственно, калием и барием, расходятся лишь в пределах, характерных для ошибок отдельных определений.

Существенный результат нашего исследования — постоянное значение периода c , полученное нами для различных образцов асканита. Это значение примерно совпадает с рентгеновским определением для c у х о г о монтмориллонита. Таким образом, в нашем исследовании мы не обнаружили известного явления «лабухания» монтмориллонита, которое сопровождается смещением ближайшей линии на рентгенограммах. Возможно, что это объясняется своеобразием нашей методики: исследование ведется в высоком вакууме.

Межплоскостные расстояния для монтмориллонита приведены в табл. 2.

Рассмотрим теперь геометрический смысл найденного для монтмориллонита условия (9). После простого преобразования получим

$$c \cdot \cos \beta = a / 3.$$

Это условие означает, что каждый пакет в решетке монтмориллонита смешен относительно соседнего на одну треть периода a . Этому должна удов-

Таблица 2
Идентификация снимка от монтмориллонита

№ п/п	Межслоистые расстояния, Å		<i>k</i>	Экспериментальная интенсивность
	экспериментальные	теоретические		
1	15,1	{ 9,91	001	Сильная
2	7,25	{ 4,91	002	Слабая
3	5,06	{ 4,47	020	Среднеслабая
4	4,46	{ 4,47	110	Очень сильная
5	4,26	{ 4,28	111	То же
6	4,05	{ 4,07	021	Слабая
7		{ 3,83	111	Очень слабая
8		{ 3,57	112	Средняя
9		{ 3,31	022	
10		{ 3,265	003	
11		{ 3,06	112	Средняя
12	2,54	{ 2,57	130	Очень сильная
13	2,47	{ 2,44	202	Очень слабая
14	2,34	{ 2,37	132	Слабая

позворять возможная модель пространственной решетки, которая подлежит проверке по интенсивностям.

Необходимо отметить, что имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал недостаточен для систематического и полного определения столь сложной структуры с большим числом параметров. Поэтому пришлось, привлекая известные кристаллохимические данные, относящиеся к общему мотиву и межатомным расстояниям в слоях из тетраэдров и октаэдров, теоретически рассмотреть возможные сопряжения этих слоев в пирофиллитоподобные пакеты. Пространственные модели, составленные из таких пакетов, позволили получить исходные данные для вычисления теоретических интенсивностей тех отражений, которые в действительности наблюдались на электронограммах. Сопоставляя теоретические интенсивности с экспериментальными, полученными качественной оценкой, мы выбрали наиболее вероятную из наших идеализированных моделей. Для расчета было принято, что решетка образована линиями Al-октаэдрами и Si-тетраэдрами, без каких-либо изоморфных замещений Al на другие элементы. Размеры ребер октаэдров и тетраэдров были приняты одинаковыми. Повидимому, наибольшего внимания заслуживает высокосимметричная модель пирофиллитового слоя (рис. 11а и б), приводящая к пространственной структуре решетки монтмориллонита с симметрией C_{2h}^3 . К данной элементарной ячейке (по оси *c*) принадлежит один такой слой.

Полученный результат представляется лишь первым шагом в структурном электронографическом изучении монтмориллонита. Требуется дальнейшая работа для получения более богатых экспериментальных

данных, чтобы подвергнуть более тщательной проверке правильность выбранной модели, уточнить межатомные расстояния для определенного минерала и затем начать систематические исследования, относящиеся к изменению решетки под влиянием тех или иных изоморфных замещений или других факторов.

При вычислении теоретических интенсивностей для различных упрощенных моделей было замечено, что величины, относящиеся к отражениям 20 l и 13 l (2-й эллипс) и 33 l и 06 l (5-й эллипс), остаются независимыми от структуры каждого пакета, т. е. типа сцепления октаэдрического слоя с тетраэдрическими. Это обстоятельство оказалось весьма полезным

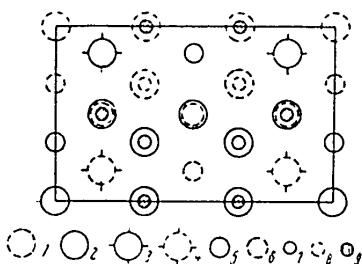


Рис. 11а. Проекция элементарной ячейки структуры монтмориллонита на плоскость ab
 $1 = 0 - 3,645 \text{ \AA}; 2 = 0 + 3,645 \text{ \AA};$
 $3 = 0 + 1,215 \text{ \AA}; 4 = 0 - 1,215 \text{ \AA};$
 $5 = \text{OII} + 1,215 \text{ \AA}; 6 = \text{OII} - 1,215 \text{ \AA};$
 $7 = \text{Si} + 3,038 \text{ \AA}; 8 = \text{Si} - 3,038 \text{ \AA};$
 $9 = \text{M}$

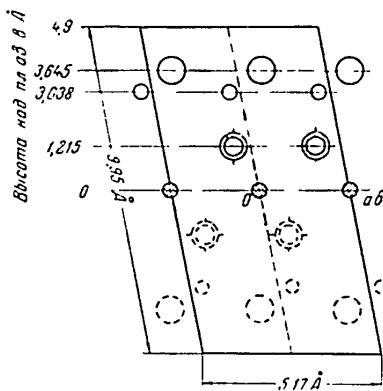


Рис. 11б. Проекция элементарной ячейки структуры монтмориллонита на плоскость ac
(условные обозначения те же, что на рис. 11а)

при сопоставлении электронограмм от монтмориллонита со снимками от родственных ему минералов: пирофиллита и талька.

Известно, что пирофиллит, обладая иной структурой, имеет состав, тождественный составу монтмориллонита: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Что касается талька, то его решетка образована слоем решетки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с октаэдрической координацией Mg и двумя слоями Si_2O_5 . В соответствии с меньшей валентностью Mg , по сравнению с Al , число атомов Mg , приходящихся на один атом Si , будет равно $\frac{3}{1}$, и формула талька имеет вид: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Полученные нами электронограммы типа косых текстур от пирофиллита обладают достаточной разностью hkl -отражений. Расположение дуг на 2-м и 5-м эллипсах вполне совпадает с тем, что наблюдалось нами на снимках от монтмориллонита. Это служит прямым подтверждением приведенного выше представления о решетке монтмориллонита, как состоящей из пирофиллитоподобных слоев. Вместе с тем отражения на эллипсах 1-м и 3-м, т. е. имеющие индексы $11l, 02l, 22l, 04l$, оказались расположеными вдвое чаще, чем на соответствующих эллипсах на снимках от монтмориллонита. Из этого следует, что период c для пирофиллита вдвое больше, чем у монтмориллонита, и включает в себя два пакета указанного состава. Для определения периодов a и b был использован точечный снимок, полученный при перпендикулярном положении пленки к лучу.

Определенная нами ячейка нирофиллита описывается следующим образом:

$$a = 5,13 \pm 0,02 \text{ \AA}; b = 8,88 \pm 0,02 \text{ \AA}; c = 18,54 \pm 0,10 \text{ \AA}; \beta = 100^{\circ}37' \pm 45',$$

что в пределах ошибок опыта совпадает с рентговскими данными.

Далее были оценены интенсивности отражений на электронограммах. Сопоставляя эти данные с теоретическими интенсивностями, вычисленными при исследовании монтмориллонита, мы установили, что нирофиллит состоит из тех же слоев, что и монтмориллонит, но повернутых относительно друг друга так, что их плоскости симметрии образуют угол в 120° . Биссектриса этого угла совпадает с ребром a элементарной ячейки. В соответствии с величиной моноклинного угла β , соседние пакеты сменяются в направлении a на величину $\frac{a}{3}$. Симметрия пространственной решетки выражается пространственной группой C_{2h}^6 ; монтмориллонит отличается, следовательно, тем, что в его решетке плоскости симметрии соседних слоев совпадают.

Что касается талька, то на электронограммах, полученных от образцов этого минерала, не удалось различить отдельных отражений, образующих 1-й эллипс. Поэтому задачу определения периода c его структуры оказалась неразрешенной. Используя остальные эллипсы, мы определили ту часть его элементарной ячейки, которая соответствует одному пакету указанного выше состава:

$$\begin{aligned} a &= 5,27 \pm 0,02 \text{ \AA}; b = 9,13 \pm 0,02 \text{ \AA}; c/n = 0,47 \pm 0,07 \text{ \AA}; \\ \beta &= 100^{\circ}40' \pm 50'. \end{aligned}$$

В заключение приведем основные результаты работы Б. Б. Звягина, Е. Л. Лашуде и В. Н. Петрова (1949), в которой изложенные выше методы исследования были применены к изучению определенного, именно, асканского месторождения.

Как было ранее показано Д. С. Белянкиным и В. Н. Петровым, андезито-трахитовые туфы, образующие стратиграфический горизонт в этом месте среди эоценовых вулканогенных отложений махараадзевской котловины, выветриваются, превращаясь в высококачественные монтмориллонитовые глины. Среди асканских глин различают по физическим свойствам две разновидности, которые переходят одна в другую: асканглини и аскангель. Первая, залегающая в верхних частях горизонта, представляет щелоч земельный монтмориллонит, с большой способностью к катионному обмену, обладает меньшей пластичностью и не дает устойчивой водной суспензии. Аскангель, залегающий ниже, является щелочным монтмориллонитом и в отношении перечисленных свойств противоположен асканглине.

Что касается материнской породы, то петрографическое изучение, помимо включенных в пустоты минералов (кристаболита, цеолита и др.), приводит к ее определению как железистого хлорита.

Изучение при помощи электронного микроскопа при увеличении в 40 000 раз установило, что наиболее высокодисперсная фракция, полученная из андезито-трахитового туфа путем растирания в агатовой ступке, образована верстенообразными кристалликами, размером около $0,1 \mu$, при толщине в 5–10 раз меньшей. Электронограммы, снятые с того же порошка, дают отчетливую картину с большим числом резких отра-

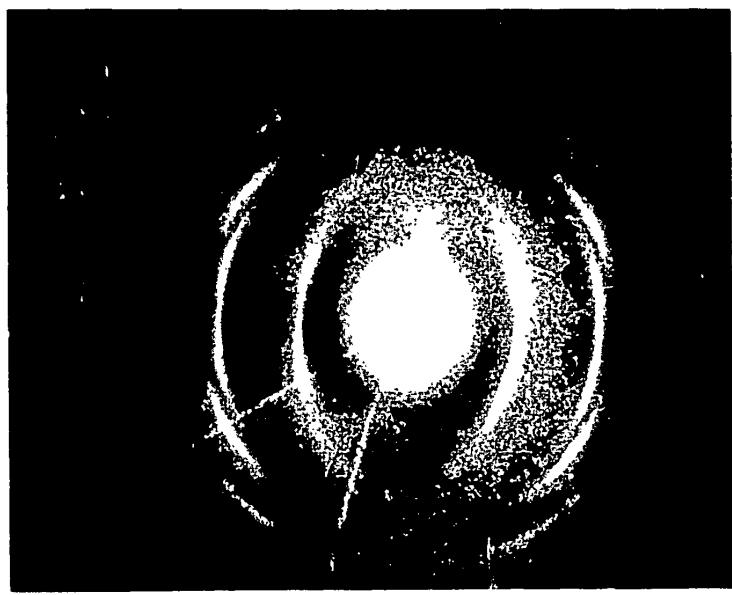


Рис. 42. Электронограмма типа косой текстуры от пленки каолинита

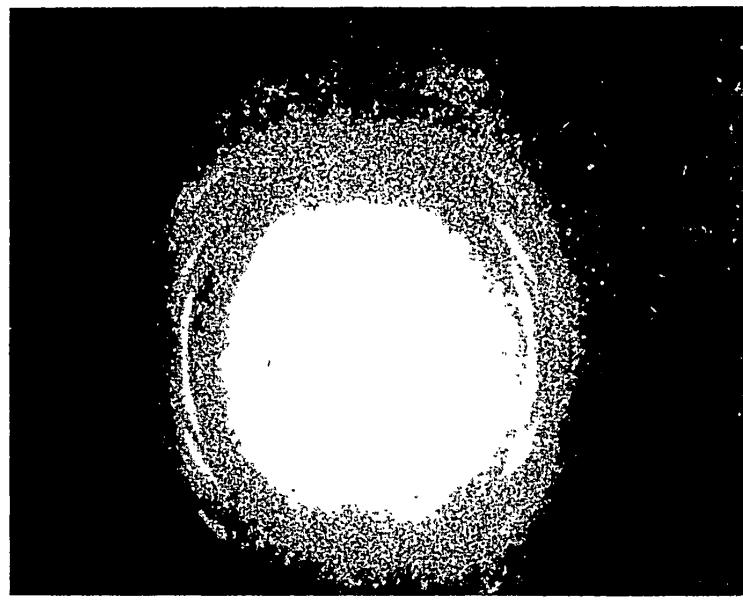


Рис. 43. Электронограмма типа косой текстуры от пленки монтмориллонита

жений, указывающих на совершенную пространственную решетку минерала. Определенная из этой электронограммы элементарная ячейка, по методам, изложенным выше, описывается следующими данными:

$$a = 5,22 \text{ \AA}; b = 9,04 \text{ \AA}; c = 15,1; \beta = 99^{\circ}56',$$

т. е. оказалась весьма близкой к элементарной ячейке хлоритов, согласно рентгеновским данным.

Что касается монтмориллонитовых образцов, то различие асканглины и аскангеля в фотографиях, полученных в микроскопе, при окончательном увеличении также $\sim 40\,000$, заключается в следующем. Асканглина образована весьма тонкими пластинками, линейным размером в несколько десятых микрона, относительно которых нельзя с уверенностью сказать, являются ли они элементарными кристаллическими частичками (микрокристаллами) или же своеобразной текстурой, т. е. агрегатом из взаимно упорядоченных пластинок. Лишь отдельные вершины этих частичек имеют характерные формы углов в 120° . Аскангель представляет собой высокодисперсию массу, видимому, некрошенных и бесформенных частиц, толщина которых, возможно, превышает толщину пластинок асканглины. Очень интересным оказалось сопоставление микроскопических данных с электронограммами от тех же минералов.

Электронограммы от асканглины характеризуются сравнительной резкостью hko отражений, что несомненно зависит от размеров пластинок минерала в плоскости базиса. Однако отдельные отражения на эллипсах, имеющие индексы hkl , по мере удаления от пульевой линии, становятся все более и более слабыми и диффузными, что означает и малую толщину частиц минерала и те или иные, весьма существенные нарушения его пространственной решетки.

Наоборот, электронограммы от аскангеля, при несколько большей размытости hko рефлексов, зависящей от малых размеров частиц, обнаруживают четкое разделение отдельных отражений на эллипсах. Это обстоятельство говорит о более совершенной, сравнительно с асканглиной, пространственной структуре.

Расшифровкой этих снимков удалось установить размер элементарной ячейки минерала:

$$a = 5,17 \text{ \AA}; b = 8,94 \text{ \AA}; c = 9,95 \text{ \AA}; \beta = 99^{\circ}57';$$

эти данные позволяют отнести аскангель к монтмориллониту.

Диффузность электронограмм от асканглины не дала возможности получить количественные данные о ее кристаллической структуре (помимо величин a и b , имеющих те же значения, что и у аскангеля).

Суммируя приведенные результаты, авторы сделали заключение, что аскангель образует мелкие и правильно построенные кристаллчики, в то время как асканглина сложена несовершенной структурой, образуя сравнительно крупные, текстурные сростки. Эти различия связаны с условиями их образования. Аскангель следует рассматривать как глину, природа которой отвечает состоянию известного минералогического равновесия, в то время как асканглина — промежуточный продукт, образующийся под влиянием более кислых поверхностных условий. Как было высказано Д. С. Белянкиным и В. И. Петровым, при этом превращении конечным продуктом бывает каолин или подобные ему минералы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные результаты — лишь начало новых исследований в труднейшей области — структурной минералогии высокодисперсных минералов, в особенности глин. Следует подчеркнуть, что содружество физиков, физико-химиков и минералогов в этой работе должно способствовать обстоятельство, что изучаемый объект предстает перед нами в величайшем интересе для учения об агрегатных состояниях вообще и о кристаллическом состоянии вещества, в частности. С другой стороны, чрезвычайно интересные явления обнаруживаются при изучении дифракции электронов в этих своеобразных и неясных по своей структуре телах.

Большие перспективы открываются перед нами в направлении чисто структурных работ: определение структуры многих известных и новых глинистых минералов и близких к ним веществ; идентификация различных минералов, часто невозможная никаким другим путем и имеющая большое значение для решения важнейших задач геологии, минералогии, петрографии и почвоведения; наконец, дальнейшая разработка методики электронографического и электрономикроскопического изучения кристаллической структуры высокодисперсных минералов.

Паряду с этим большой интерес представляет детальное изучение различных нарушений и искажений пространственной решетки, столь характерных для глин. Эти нарушения зависят от диспергирования вещества (в особенности толщины частиц) до размеров, соизмеримых с периодами решетки: от неправильного взаимного расположения пакетов структуры, как в смысле поворотов в нарастающем положении, так и нарушений постоянного периода c ; кроме того, возможны так называемые переменные структуры (Нинскер и Ланидус, 1947), в которых пространственная решетка образована правильной последовательностью пакетов различного строения.

Надежное экспериментальное установление того, какие именно нарушения пространственного строения частиц имеют место в каждом отдельном случае в данном минерале, имеет большое значение не только для минералогии, для вопросов генезиса минералов и т. д., но и для обогащения новыми фактами современного учения о твердом теле, о реальном кристалле. Это исследование вполне доступно при условии усовершенствования техники электронографии и микроскопии: достижения большей разрешающей силы, съемки глинистых минералов на отражение, широкое использование стереосъемки в электронном микроскопе и т. д. Что касается теории расшифровки электронограмм, то несмотря на существенную разработку этого вопроса в работах советских авторов, несомненно требуются дальнейшие исследования в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов И. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд АН СССР, 1947, стр 105—110.
 Вайнштейн Б. Я. ДАН СССР, 73, 103, 1950.
 Вернадский В. И. Очерки геохимии, 4-е издание. Горногеохимиздаттельство, 1934, стр. 10⁴ и далее Там же литература
 Вернадский В. И. и Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ОНТИ, 1937, стр. 14.
 Вульф Г. В. О молекулярной структуре мусковита. Тр. Ин-та приклад. минер. и металлург., вып. 25, 22—29, 1926.
 Звягин Б. Б., Лапидус Е. Я. и Петров В. П. О природе асканских глин и их материнской породы. ДАН СССР, 68, 377, 1949.
 Звягин Б. Б. и Нинскер З. Г. Электронографическое исследование структуры монтмориллонита. ДАН СССР, 68, 65, 1949а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛЮНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

141

- Звягин Б. и Нинскер З. Г. Электронографическое определение элементарных ячеек цирофиллита и талька и структурная связь этих минералов с монтмориллонитом. ДАН СССР, 68, 505, 1949.
- Нинскер З. Г. и Ланилус Е. Я. Исследование кристаллических фаз состава CdBr₂ — CdJ₂ и замечания к вопросу о переменной структуре. Журн. физ. химии, 21, вып. 7, 1947.
- Нинскер З. Г., Ланилус Е. Я. и Татаринова Л. И. Электронографическое исследование структуры каолинита. Журн. физ. химии, 22, 1018, 1948.
- Нинскер З. Г. Дифракция электронов. Изд. АН СССР, 1949.
- Нинскер З. Г. и Татаринова Л. И. Электронографическое исследование структуры хлористого кадмия. Журн. физ. химии, 15, 1005, 1941.
- Нинскер З. Г., Татаринова Л. И. и Попикова В. А. О растворимости каолина в воде. ДАН СССР, 33, 231, 1941.
- Wendley a. Robinson. Nature, 156, 663, 1945.
- Gruner I. W. Z. f. Kristall., 83, 75, 1933.
- Maegdefrau E. u. Hoffmann Z. f. Kristall., 98, 299, 1937.
- Pauling L. Proc Nat. Acad. Sci., 16, 578, 1930.
- Winkler H. G. F. Z. f. Kristall., 105, 291, 1944.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Н. Виноградов. Поиски рудных месторождений по растениям и почвам (биогеохимический метод)	3
Д. П. Малюга. Опыт применения биогеохимического метода поисков рудных месторождений на Южном Урале	28
Ю. И. Беляев и Л. И. Павленко. Определение малых количеств хрома в почвах и растениях методом спектрального анализа	60
М. М. Сторожева. Тератологические явления у апеномы <i>[Pulsatilla patens (L.) Mill.]</i> в условиях никелевого рудного поля	64
С. С. Шварц. Влияние микроэлементов на животных в естественных условиях рудного поля	76
Х. Г. Виноградова. Молибден в растениях в связи с их систематическим положением	82
В. И. Баранов и К. Г. Кунашева. Содержание радиоактивных элементов ториевого ряда в наземных растениях	94
С. М. Манская. Линии различных растительных групп	98
З. Г. Пинскер. Электронографическое и электропомикроскопическое исследование глинистых минералов	116

Утверждено к печати

Институтом геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

*

Редактор издательства Е. И. Ребин
Технический редактор Н. А. Исаеваса
Корректор М. В. Сытин

РИСО АН СССР № 19-14В. Т-09062. Издат. № 621
Тип. заказ № 702. Подп. к печ. 18/XII 1954 г.

Формат бум. 70×108^{1/4}. Бум. л. 4,5.

Печ. л. 12, 3 + 1 вклейка.

Уч.-издат. л. 12, + 1 вкл. Тираж 1500.

Цена по предварительному 1952 г. 7 туб. 30 коп

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10.